# UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO

# Facoltà di Scienze

CORSO DI LAUREA IN SCIENZE GEOLOGICHE ANNO ACCADEMICO 1981/82

# ASPETTI PALEOAMBIENTALI DELLA ZONA DI RACCORDO TRA L' ALTO DI CANZO ED IL BACINO DEL M. GENEROSO. CONTRIBUTI MINERALOGICI E SEDIMENTOLOGICI.

(Relatore)

Prof. Arrigo Gregnanin

(Correlatori) (Laureando)

Prof. Maurizio Gaetani Fabio Brambilla

Dott. Giuseppe Liborio matr. 177684

# INTRODUZIONE

Il presente lavoro si riferisce a uno studio su di un affioramento, precedentemente ignoto, che ho scoperto e segnalato al prof. Gaetani, della Formazione di Sogno (Toarciano), nei pressi di Canzo (Como) (fig.1).

Lo scopo è stato quello di ottenere ulteriori informazioni sulla suddetta formazione, per meglio definire la sua tematica deposizionale.

La ricerca è stata condotta mediante osservazioni di campagna, rilevamento di una sezione litostratigrafica di dettaglio accompagnata da una fitta campionatura, osservazione al microscopio delle sezioni sottili, riconoscimento dei minerali presenti nei vari campioni tramite diffrattogrammi ed analisi calcimetriche.

Attraverso i dati ottenuti si è riconosciuto ed interpretato l'ambiente di sedimentazione e gli eventi che hanno caratterizzato la sua evoluzione.

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI MILANO

PROCITÀ dI SCIENZE

CORSO DI LAUREA IN SCIENZE GEOLOGICHE

ANNO ACCADEMICO 1981/82

ASPETTI PALEOAMBIENTALI DELLA ZONA DI RADCORDO

TRA L'ALTO DI CANZO ED IL BACINO DEL E. GENEROSO.

CONTRIBUTI AIERRALOGICI E SEDIMENTOLOGICI.

(Relatore)

prof. Arrigo Gregnanin (A)

(Correlatori)

prof. Kaurizio Gaetani

dott. Giuseppe Liberio

MILANO

PROCOCCIONE

ANNO ACCADEMICO 1981/82

ANNO ACCADEMICO 1981/82

ASPETTI PALEOAMBIENTALI DELLA ZONA DI RADCORDO

TRA L'ALTO DI CANZO ED IL BACINO DEL E. GENEROSO.

(Contributi AIERRALOGICI E SEDIMENTOLOGICI.

Il presente testo è una copia digitalizzata (OCR) della sottotesi, con alcune necessarie revisioni grafiche, senza revisione rielaborazioni o altre modifiche dei contenuti espressi al tempo della sua scrittura originale

# INDICE

Introduzione	1
Quadro geologico regionale	4
Quadro geologico locale	5
Stratigrafia	6
Descrizione di dettaglio della sezione Maglio	11
Descrizione delle sezioni sottili	15
Risultati delle analisi di laboratorio	23
Ambienti marini e autogenesi	24
Caratteristiche geochimiche degli ambienti marini	25
Significato di Eh (potenziale di ossidoriduzione)	28
Significato del pH (concentrazione degli ioni idrogeno	34
Controllo delle specie ioniche da parte di pH e Eh	36
Controllo del pH e Eh sulla sedimentazione dei minerali autigeni	38
Origine della glauconite	45
Discussione dei dati raccolti	57
Conclusioni	61
Appendice: Descrizione dei noduli e loro processo genetico	62
.Fotografie noduli	73
.Tabella A	68
.Tabella B	70
Bibliografia	73

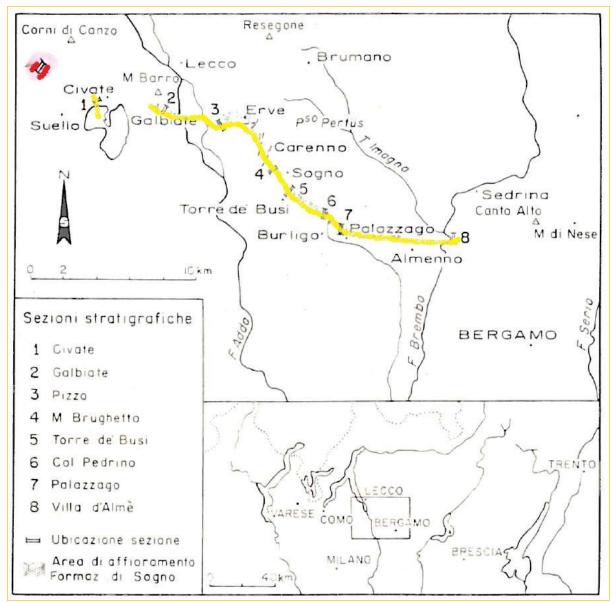


Fig. 1 Area in cui affiora la formazione di Sogno ed ubicazione delle sezioni stratigrafiche già studiate ed utilizzate per istituire la formazione (Gaetani e Poliani, 1978).

[] Ubicazione della sezione di dettaglio oggetto di questo lavoro.

# **QUADRO GEOLOGICO REGIONALE**

A partire dal Giurassico inferiore nel Bacino Lombardo si delinea, ad opera di una tettonica distensiva, una sequenza di paleoalti e di fosse adiacenti (fig. 2).

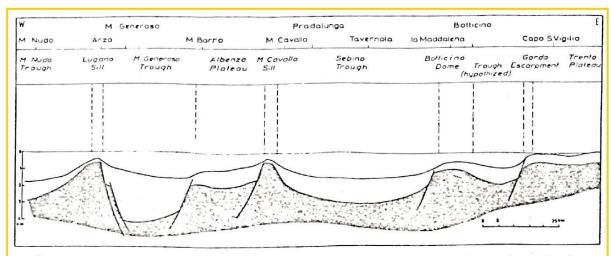


Fig. 2.- Cross section through the Lombardian Basin with postulated sea floor profile during the Middle Liassic. A trough between the Botticino Dome and the Garda Escarpment is hypothesized because slumped material and turbidites descending along the escarpment did not reach the top of the Dome. Pre-Jurassic basement, densely stippled; Jurassic sediments, lightly stippled.

# Fig. 2 (Gaetani, 1975)

Questi paleoalti lombardi sono zone con bassa subsidenza, basso tasso di sedimentazione, frequenti fenomeni erosivi e lacune.

Le fosse sono aree depresse con subsidenza elevata, aventi una funzione di richiamo per i sedimenti, con il conseguente accumulo di spessori considerevoli di materiale. Sui fianchi dei paleoalti si formarono frequentemente brecce e slumping, causati da fenomeni di tettonica sinsedimentaria, localizzati lungo le zone di raccordo tra l'alto strutturale e le fosse.

Questi movimenti rendevano instabili i sedimenti già depostisi che tendettero a spostarsi verso zone topograficamente più basse.

# **QUADRO GEOLOGICO LOCALE**

Nel Giurassico inferiore, la zona dei Corni di Canzo-Civate costituisce un paleoalto, separante la fossa del Monte Generoso, sita ad Ovest, da quella dell'Albenza, sita ad Est. (fig. 3)

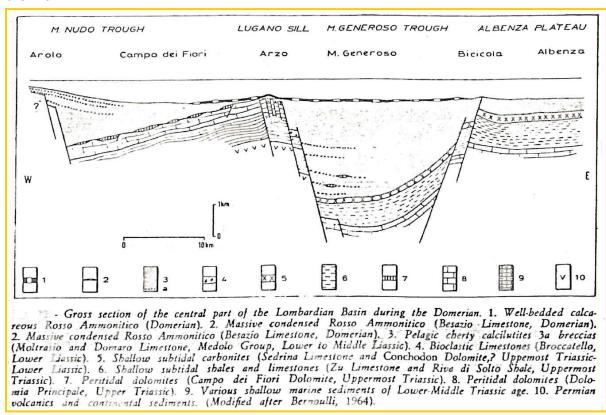


Fig. 3 (Gaetani, 1975) Il paleoalto di Canzo idealmente si ubica sul prolungamento settentrionale della soglia di Bicicola.

## **STRATIGRAFIA**

La serie studiata è costituita, dal basso verso l'alto, da:

- Dolomia a Conchodon, formata da calcari grigi, dell'Hettangiano inferiore.
- Gruppo del Medolo:
  - Calcare di Moltrasio: calcari marnosi grigio scuri, ben stratificati, spesso abbondantemente silicei. Lo spessore di questa formazione nelle aree di fossa è notevole: 3000 metri nella fossa del Monte Generoso, contro 50 m. sul paleoalto di Canzo. Sul pendio tra l'alto di Canzo e il bacino del M. Generoso sono ben evidenti fenomeni di slumping, connessi con la formazione del paleoalto (Hettangiano sup. Sinemuriano).
  - Calcare del Domaro: calcari meno marnosi dei precedenti e più chiari. Negli ultimi livelli di questa formazione si rinvengono faune della zona a Tenuicostatum, con cui inizia il Toarciano.
- **Formazione di Sogno**: costituita da marne grigie, argille scure, argilliti siltose e anche rari livelli di selci laminati con noduli di glauconite e, nella zona di Albenza, strati con pesci fossili (Tintori, 1978).

La sua comparsa è un cambio netto di litologia, che sembra indicare un passaggio verso condizioni anossiche al fondo. Questa formazione nella sezione al Maglio di Canzo raggiunge lo spessore di 24 metri e sembra chiudersi rapidamente contro il pendio del paleoalto; muovendosi verso il centro della fossa, la sua potenza si riduce notevolmente. All'Alpe Turati è di circa un metro, in altre parti della Alta Brianza è di 50 cm. (Cesana) o di 8 m. (Val Varea).

Anche questa formazione a Canzo presenta fenomeni di slumping, sempre imputabili alla presenza del paleoalto vicino.

Nella fossa del M. Generoso, e nella sezione al Maglio, al di sopra di questa formazione, vi è il **Rosso Ammonitico Lombardo**, con alcuni metri di sedimentazione normale e quindi a Canzo la megabreccia sinsedimentaria del Ceppo Rosso.

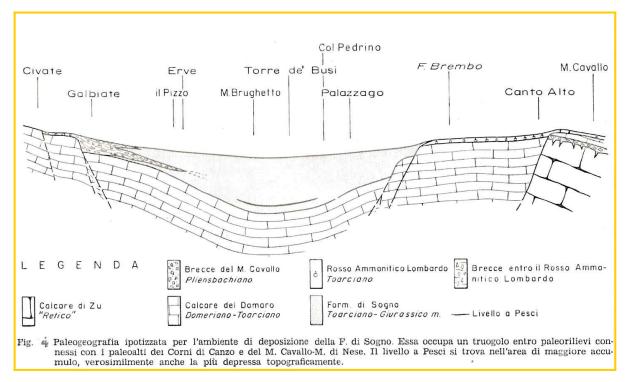


Fig 4 (da Gaetani e Poliani, 1978)

Nel bacino dell'Albenza la Formazione di Sogno sostituisce lateralmente tutta la sequenza del Rosso Ammonitico Lombardo, raggiungendo al centro del bacino (M. Brughetto), dove è ubicata la sezione tipo, uno spessore di circa 144 metri che si riduce a pochi metri in corrispondenza del paleopendio dell'alto Corni di Canzo-Civate (sezione Civate) e dell'alto del M. Cavallo (sezione Villa D'Almè).

Sul Monte Brughetto (Fig. 5) la formazione è stata suddivisa in tre litozone:

• <u>litozona 1</u>): è costituita da calcari marnosi e marne e contiene nella sua parte medio bassa alcuni livelli argillitici con scarso contenuto in CaCO<sub>3</sub> in cui si rinvengono Pesci ed un elevato tenore di carbonio organico (1,29% in peso della roccia) - (Gaetani e Poliani, 1978).

A questa litozona sembra corrispondere la porzione inferiore e media della sezione di Canzo.

- <u>litozona 2</u>): si tratta di una ciclica alternanza di calcari marnosi e marne; la percentuale di CaCO<sub>3</sub> varia tra 60% e 80%.
  - <u>litozona 3</u>): è costituita da calcari marnosi, sottilmente stratificati.

Al di sopra vi è la formazione delle Radiolariti (gruppo del Selcifero Lombardo).

La Fig. 6 espone la sezione stratigrafica idealizzata dalla successione giurassica relativa alla zona di Canzo.

È evidente la forte differenza di spessore dei sedimenti nella zona di fossa e sul paleoalto e le lacune nella seria sulla sommità di quest'ultimo.

Si noti la brusca chiusura della F. di Sogno contro il pendio, la breccia nel Rosso Ammonitico Lombardo ed i fenomeni di slumping che interessano la successione a partire dal Calcare di Moltrasio fino alla Maiolica compresa.

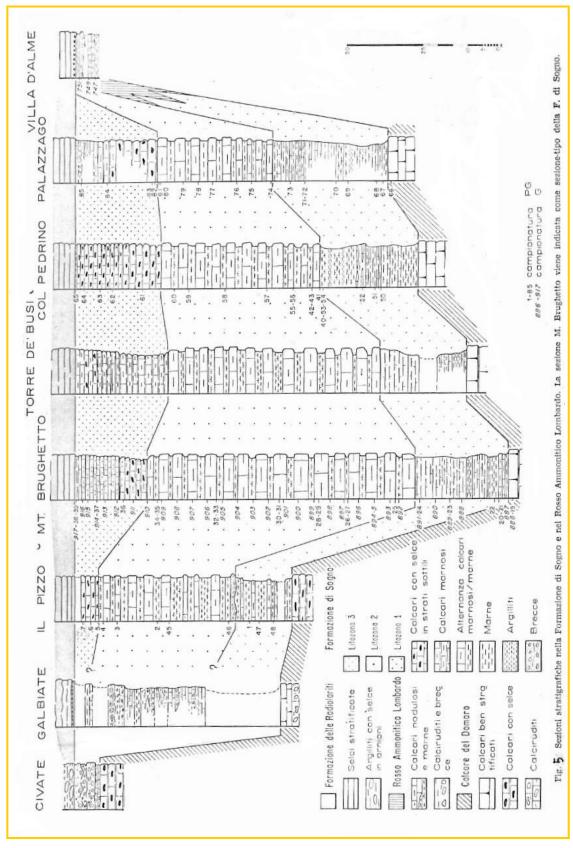


Fig 5, l'ubicazione di queste sezioni è riportata nella fig. 1 (Gaetani e Poliani, 1978)

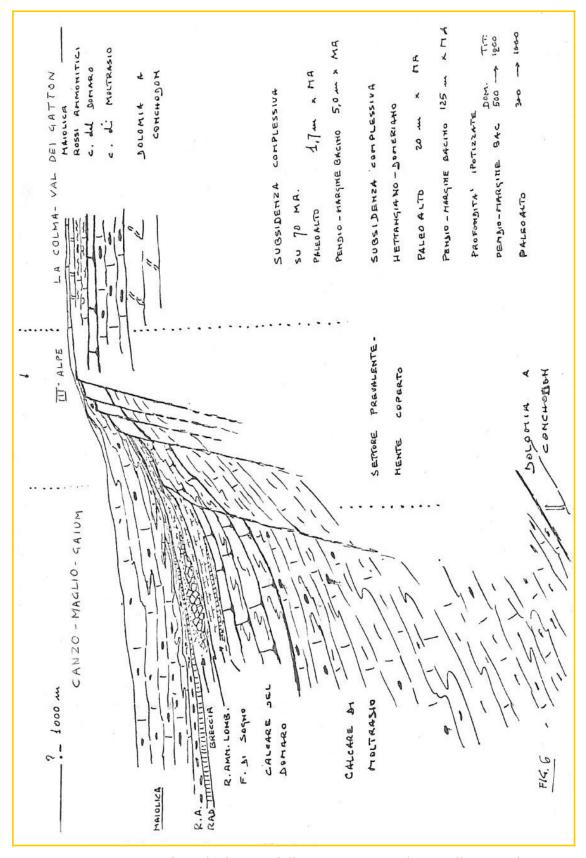


Fig. 6 Sezione stratigrafica idealizzata dalla successione relativa alla zona di Canzo.

# **DESCRIZIONE DI DETTAGLIO DELLA SEZIONE "MAGLIO"**

La sezione è stata misurata nel rio immediatamente a Nord del primo tornante della carrareccia per i Corni di Canzo, tra quota 500 e 520.

Stratigraficamente: dal basso:

#### - Calcare del Domaro.

Calcare grigio debolmente marnoso, in strati mal definiti di 40-60 cm., piuttosto amalgamati. Alla sommità della formazione l'ultimo strato contiene piccoli noduli calcarei, forse clasti molli annegati in abbondante matrice.

Campioni G1327 - G1328.

### - Formazione di Sogno.

1 Marne detritiche grigio verdastre, con evidente mica chiara, ma anche biotite, dapprima compatte, poi più fissili e sfatticce.

1,70 m misurati + 0,50 m stimati.

Campioni G1329 - G1330 - G1331 - G1332.

2 Dapprima uno straterello di calcare grigio indi, dopo circa 20 cm di ritmiti carbonatiche intercalate da argille carboniose nerastre, compaiono circa 85 cm di ritmiti millimetriche rossastre silicee, con superfici dense di noduli glauconitici di color verde smeraldo. Sulla superficie di stratificazione fessurazioni tipo cracks di essicazione, per quanto probabilmente di diversa origine.

Al tetto di questo orizzonte evidenze di locali scivolamenti sinsedimentari e chiusure a cuneo dei corpi di ritmite silicea. Limite con il livello superiore graduale per ripresa degli apporti argillitici.

1,55 m.

```
Campioni G1333 - G1334 - G1335 - G1336 - G1337 - G1338 -G1339 - G1340
```

3 Marne grigio nerastre in scagliette, entro cui persistono nella parte basale rari livelli di ritmiti silicee verdine, contenenti molte spalmature iridescenti plumbee (manganesiferi?) che penetrano minutamente la fratturazione della roccia.

2,65 m.

Campioni G1341 - G1342 - G1343 - G1344 - G1345.

- 4 Ritmiti silicee rosso cupo, con spalmatura nerastre brillanti che permeano tutto il sistema di fratturazione. Il limite inferiore è transizionale con lamine millimetriche grigie, non particolarmente silicee, che divengono poi più francamente silicee e rosse. Anche gli ultimi 10 cm sono grigi. Gli strati elementari all'interno del banco, peraltro non particolarmente amalgamato, sono planari.
- 0,70 m.

Campione G1346.

5 Marne e marne calcaree grigie, ricche di mica con sfaldatura a saponetta.

0,75:m.

Campione G1347.

6 Calcari marnosi e marne calcaree grigio scure laminate in straterelli planari di 1-2 cm, suddivisi da veli di marne ed argille grigio scuro.

0,65 m.

Campione G1348.

7 Marne grigie, ricche di mica, con sfaldatura a saponetta.

1,85 m.

Campioni G1349 - G1350.

8 Calcare grigio scuro in livelletti planari laminati centimetrici.

0,20 in.

Campione G1351.

9 Marne grigie più o meno scure, monotone e amalgamate.

3,85 m.

Campioni G1352 - G1353.

10 Alternanza di calcari marnosi grigi laminati in strati planari centimetrici, con marne grigie e calcari marnosi grigi.

0,75 m.

11 Marne grigie, dapprima con qualche intercalazione più argillosa, indi con tendenza a marne calcaree, tranne che nella parte sommitale dove riprendono più decisamente le marne. Discreto rilievo morfologico nella parte centrale per la forte amalgamazione delle marne calcaree.

6,35m.

Campioni: G1355 - G1356 - G1357 - G1358 - G1359 - G1360 -G1361 - G1362.

Per il proseguo ci si sposta di 40 m verso Ovest, sul bordo di una piccola incisione, utilizzando come elemento di correlazione la base del livello calcareo 12).

12 Calcari grigi bioturbati in strati planari di 10-20 cm, ben suddivisi da interstrati marnosi, alternati con pacchi di marne di 10-30 cm, disposte irregolarmente. I calcari prevalgono alla base, da 0,50 a 1,50 m. dominano le marne poi riprendono i calcari, che ritornano sporadici dopo i 3 m.

4,70 m.

Campioni G1366 - G1367 - G1368 - G1369 - G1370 - G1371.

- Copertura.

I blocchi della megabreccia entro il **Rosso Ammonitico Lombardo** affiorano entro i 10 m stratigrafici.

Questa formazione è stata campionata ad Ovest della sezione in località Ceppo Rosso, lungo la mulattiera alla base della parete in megabreccia.

Marna rosso mattone, abbastanza compatta, con noduletti calcarei allineati, più
o meno rinsaldati e amalgamati a formare straterelli elementari di 3-8 cm, distanziati tra
di loro di 10-15 cm; qualche clasto carbonatico o inizio di struttura fluidale nella parte
alta.

2 m.

Campioni G1372 - G1373 - G1374 - G1375.

• Megabreccia a blocchi prevalenti di calcare nodulare rosato in strati netti, ma rinsaldati, dimensioni dei clasti sino a 7-8 m, in poca matrice nella parte basale; dopo circa 8 m i clasti divengono più minuti, con rari blocchi di calcari chiari tipo Calcare del Domaro e clasti di selce.

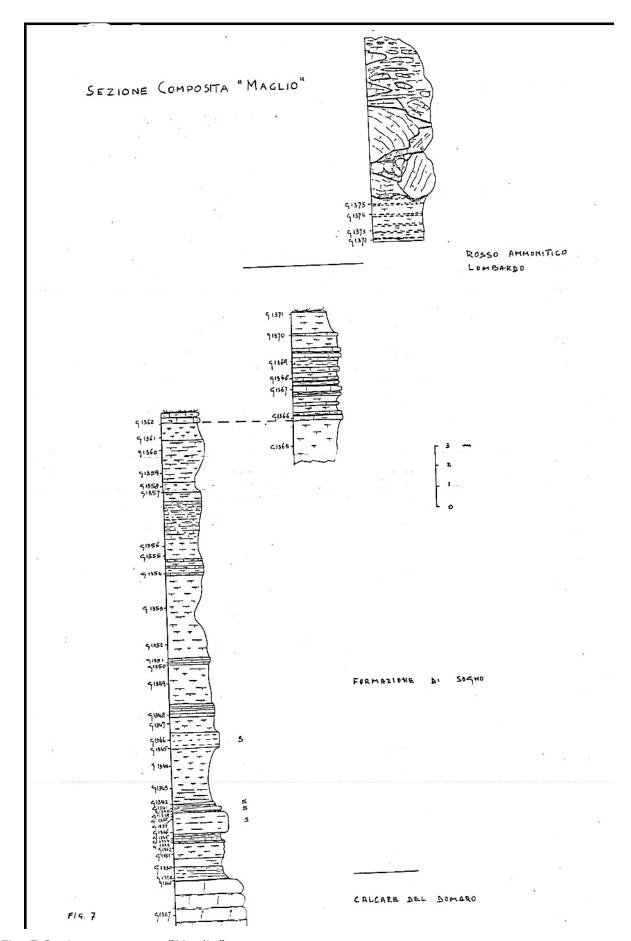


Fig. 7 Sezione composta "Maglio"

# **DESCRIZIONE DELLE SEZIONI SOTTILI¹**

#### Calcare del Domaro

-G1327 Biomicrite (Wackestone).

Contenuto organico abbondante e ben conservato, composto da spicole di poriferi, radioli e placche di echinidi, frammenti di crinoidi, foraminiferi integri e frammenti di questi (*Involutina, Glomospira, Dentalina, Nodosaria, Ataxophragmina*), *Ostracodi, Globochaete alpina Lombard*, radiolari e frammenti di ammoniti).

Elementi terrigeni: sono presenti clasti quarzosi, mal arrotondati e con basso grado di sfericità, pure presenti granuli di plagioclasio con geminazione polisintetica, lamelle di muscovite e biotite.

Si notano plaghe in cui è in atto un processo di silicizzazione.

Strutture: la sezione è tutta uniforme e non è visibile alcuna struttura sedimentaria.

-G1328 Biomicrite (Wackestone).

La sezione è simile alla precedente, ma contiene in maggior percentuale elementi detritici terrigeni.

Fossili: foraminiferi interi e rotti (*Nodosaria, Ataxophragmina, Glomospira, Ammodiscus, Lagena, Lenticulina*), placche ed aculei di echinidi, frammenti di crinoidi, ostracodi e frammenti di grossi bivalvi.

Elementi terrigeni: clasti di quarzo, lamine micacee e granuli di plagioclasio come nella sezione G1327, ma nettamente più numerosi e costituenti almeno il 10% della sezione, ed anche di dimensioni maggiori rispetto alla sezione precedente. Fenomeni di silicizzazione con quarzo autigeno che sostituisce la calcite.

In alcune zone la micrite tende a microsparite ed è leggermente più ricristallizzata della precedente.

Strutture: laminazione parallela evidenziata dalle lamine micacee che tendono a mostrare un allineamento di direzione assumendo una disposizione meno disordinata della sezione G1327.

Nella sezione sono visibili anche ad occhio nudo delle venature ondulate, in cui si nota una maggiore concentrazione degli elementi terrigeni più grossolani.

Queste venature sono parallele all'allineamento delle lamine micacee, ciò probabilmente è dovuto a compattazione durante la diagenesi.

# Formazione di Sogno

-G1329: la sezione sottile differisce dalle precedenti.

Essa è costituita da una micrite finemente terrigena brunastra, non risolvibile al microscopio.

Presenti molti clasti quarzosi di varie dimensioni, di plagioclasio e numerose lamine di

<sup>1</sup> A causa della loro scarsa consistenza non si sono potute fare le sezioni sottili dei campioni G1330, G1331, G1332, G1334, G1341, G1343, G1347, G1352, G1355, G1359, G1361, G1362, G1365.

mica.

Pure presenti numerosi granuli di pirite in aggregati grossolani. Evidente laminazione piano-parallela: i costituenti terrigeni sono tendenzialmente concentrati in piccole nubi allineate in bande parallele fra loro.

A queste bande talvolta sono associate valve di *Bositra* e foraminiferi bentonici (*Nodosaria*) generalmente in frammenti. Come contenuto organico la sezione è meno ricca della precedente, i fossili sono scarsi ed oltre ai già citati vi sono resti di piastre di echinidi, spicole di poriferi, qualche radiolare calcitizzato e Globochaete.

Inoltre, vi sono plaghe di silicizzazione isorientate parallelamente alla laminazione.

- G1333: Biomicrite a Bositra con elementi terrigeni.

La sezione è simile alla precedente, ma con maggior abbondanza di lamellibranchi pelagici.

Costituenti principali: *Bositra*, probabilmente con valve schiacciate e deformate dalla diagenesi, si trovano per lo più riunite in bande parallele fra loro, il cui andamento talora è interrotto da piccole, ma rapide arricciature.

Associate a queste bande vi sono clasti quarzosi, molto angolosi, granuli di plagioclasio e lamine micacee, con disposizione concordante con l'andamento delle stesse.

Fossili: oltre a *Bositra*, qualche foraminifero generalmente rotto (*Nodosaria sp.*) di cui uno internamente riempito di pirite, rari radiolari calcitizzati; in ogni caso escludendo i lamellibranchi, i resti organici sono scarsi e poco riconoscibili.

Nel complesso la trazione terrigena più grossolana è diminuita rispetto alla sezione precedente, e il materiale più grossolano è concentrato, per trasporto, in lenti che si accompagnano agli allineamenti di cui sopra.

Sono presenti granuli di pirite con disposizione casuale in tutta la sezione non legata all'andamento delle lamine; inoltre appaiono fenomeni di silicizzazione.

Evidente laminazione piano parallela, il cui andamento talvolta è disturbato probabilmente da bioturbazioni; per altre lamine vi è il caso di laminazioni a basso angolo troncate da altre con granulometria diversa.

- G1335: Micrite finemente terrigena, con laminazione piano parallela.

La sezione differisce dalle precedenti.

Alternanza di lamine scure a componente micritica detritica fine con lamine chiare a componente più grossolana, granuli quarzosi sempre di piccole dimensioni e piccole lamine micacee (meno abbonanti che della sezione G1333).

Presenti granuli di pirite.

Al centro della sezione vi è una grossa lamina, di spessore ben maggiore delle altre, micritica con terrigeno fine e clasti quarzosi che sembra contenere numerosi intraclasti chiari e più o meno arrotondati di dimensioni varie, immersi in una matrice simile come composizione alla loro, ma più scura.

Questo livello pseudoconglomeratico potrebbe essere originato dall'azione erosiva di una

corrente che, agendo su un sedimento inconsolidato ed un poco coesivo, lo frammenterebbe in piccoli blocchi successivamente rideposti.

Il materiale così rimaneggiato potrebbe anche provenire da un piccolo slumping (se ne rinvengono alcuni nella parte basale della formazione) che avrebbe posto il materiale mosso fuori dall'equilibrio idrodinamico con le correnti al fondo.

A sostegno di questa ipotesi vi è il fatto che nella parte bassa di questa sezione si rinvengono dei piccoli slumping e nella stessa sezione sottile si nota, come in altre successive, come la laminazione piano-parallela sia stata leggermente dislocata lungo un piano durante la sedimentazione. Inoltre, nella sezione si notano fenomeni di silicizzazione e assenza di fossili.

- G1336: Roccia silicea detritica.

La sezione è costituita da bande alternate ritmiche di materiale finemente detritico chiaro e materiale detritico fine con elementi scuri rossicci.

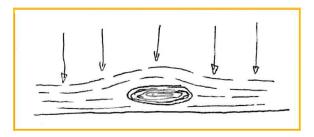
In entrambe le bande, ma con maggior prevalenza in quelle scure, si nota la presenza di piccoli granuli quarzosi e rare e piccole lamine micacee.

In alcuni casi le lamine sembrano mostrare una gradazione: sono più scure e con elementi più grossolani a letto passanti a bande più chiare e più fini a tetto.

Nelle bande scure tale colore sembra dovuto ad una componente terrigena fine (argilla) oppure ad ematite.

Presenti accenni di noduli glauconitici poco sviluppati. Nessun radiolare od altro fossile presente.

Laminazione piano-parallela evidente, alcune bande sono disturbate dalla presenza dei noduli.



Questi sembrano essere di diagenesi precoce, poiché deformano la base della lamina successiva durante la compattazione.

Si nota uno slumping che interessa alcune lamine.

- G1337: Roccia silicea detritica (simile alla precedente) rossastra con noduli glauconitici. Bande alternate ritmiche rossastre più o meno scure sottolineanti una evidente laminazione parallela.

Si riconoscono piccoli granuli di quarzo diffusi in tutta la sezione e piccole e scarse lamine micacee.

Nelle lamine più chiare sono presenti dei piccoli noduli glauconitici (più evidenti in luce riflessa che trasmessa). La sezione è quasi interamente costituita da una matrice

detritica (?) finissima.

Assenza di radiolari od altri fossili.

Una lamina chiara appare come doppiamente dislocata appena dopo la sedimentazione.



- G1338: (sezione orientata). La sezione è analoga alla precedente come litologia, ne differisce solo per l'abbondanza dei noduli glauconitici.

La roccia, di colore marrone rossiccio, appare laminata e contiene piccoli clasti quarzosi e qualche lamina di mica, inoltre ci sono i noduli glauconitici allineati lungo le lamine.

Anche in questo caso la matrice silicea appare come detritica e non si rinviene alcun fossile.

Per la descrizione dei noduli si rimanda al capitolo a parte. Nella parte superiore della sezione vi è una banda glauconitica quasi continua e concordante con la laminazione orizzontale, avente le stesse caratteristiche di quelle dell'alone dei noduli.

Questo livello sembra disturbato da piccoli scivolamenti e dall'azione di correnti, inoltre pare di notarvi alcuni accenni iniziali di formazione dei noduli: piccole macchie scure che si possono attribuire ad un primo stadio dello sviluppo del nucleo scuro del nodulo.

-G1339: (sezione orientata).

Sezione simile alla precedente, ma con incremento in percentuale e dimensione dei granuli quarzosi (molto angolosi) e delle lamine micacee.

Si osservano allineamenti di file di noduli "incipienti" concentrati nella parte interiore della sezione (si nota solo il nucleo scuro), al centro della sezione i noduli sono meno numerosi, ma più grandi e più sviluppati. Superiormente la laminazione è disturbata da piegamenti sinsedimentari e "microfaglie" che sembrano aver disturbato la crescita di un nodulo (o che si è sviluppato successivamente con forma anomala a causa del disturbo dell'anisotropia del sedimento).

-G1339A: (sezione orientata).

Roccia silicea finemente laminata, più chiara della precedente.

Presenti i soliti granuli di quarzo e lamine di mica. Nelle lamine rossicce un poco gradate vi sono addensamenti di granuli di pirite.

Assenza di noduli glauconitici e di fossili, eccettuato forse qualche radiolare molto diagenizzato.

-G1340: Roccia silicea laminata a bande scure (marroni rossastre) e chiare (biancastre), simile alla precedente.

Presenti granuli di quarzo e lamine di mica, ma nel complesso la frazione terrigena non è abbondante.

In alcune lamine rossicce si osservano, in luce riflessa, piccoli noduli glauconitici.

Una lamina della sezione ha un colore verdastro chiaro, che potrebbe essere fornito da una minuta impregnazione di glauconite diffusa.

Assenza di fossili, tranne forse piccoli radiolari calcitizzati. A metà sezione è presente una piccola dislocazione sinsedimentaria.

Accenni a fenomeni di silicizzazione.

-G1342: Micrite glauconitica finemente terrigena.

Piccoli granuli di quarzo, scarse lamine di mica, nel complesso la frazione detritica grossolana è diminuita rispetto alla sezione precedente.

Abbondanti granuli di pirite concentrati in bande nubiformi allungate.

Presenti noduli glauconitici di "tipo B" (vedi descrizione a parte) paralleli alle lamine, ed anche glauconite detritica in granuli sparsi riconoscibili per il loro colore verdastro. Tutti gli elementi allungati sono orientati e paralleli fra loro, indicando una laminazione disturbata da bioturbazioni e/o troncature erosionali.

Si osservano piccoli nuclei di silicizzazione ed assenza di fossili.

- G1344: Micrite fossilifera finemente detritica.

Matrice micritica argillosa siltosa in via di ricristallizzazione. Contiene una certa percentuale di piccoli clasti quarzosi, lamine micacee e granuli di pirite sottolineanti una leggera laminazione.

Frequenti radiolari calcitizzati, mal conservati. Fenomeni di silicizzazione, interessanti anche radiolari spatizzati.

-G1345: Micrite.

Matrice micritico argillosa.

Piccoli granuli quarzosi, qualche frammento di plagioclasio e lamine micacee, concentrate in lamine parallele. Addensamento di granuli di pirite nella parte superiore della sezione. Assenza di fossili nella sezione.

Si osservano accenni di fenomeni di silicizzazione.

-G1346: (sezione orientata): roccia silicea detritica.

Matrice scura, rossastra per probabile presenza di ematite. Abbondanti granuli quarzosi ad angoli vivi, lamine micacee e qualche granulo di plagioclasio.

Si nota una laminazione molto disturbata, rotta ed un poco embriciata, con piccoli



scivolamenti sinsedimentari. Assenza di fossili.

-G1348: Micrite.

Matrice micritica finemente detritica, con granuli di quarzo angolosi e lamine micacee. Laminazione piano-parallella. Concentrazione di granuli di pirite in una banda parallela a tutta la sezione. Plaghe lentiformi allungate con silicizzazione in atto.

Embriciatura di una lamina.

Sezione sterile.

-G1349 Wackestone con abbondante terrigeno.

Matrice micritica con abbondante terrigeno.

Numerosi granuli quarzosi, lamine micacee e qualche granulo di plagioclasio.

Abbondanti granuli di pirite sparsi in tutta la sezione. Presenti nuclei di silicizzazione.

Radiolari calcitizzati relativamente abbondanti, inoltre si rinvengono articoli di crinoidi parzialmente diagenizzati.

Accenni di debole laminazione piano - parallela.

-G1350: Wackestone con abbondante terrigeno.

La sezione è simile alla precedente, ma possiede laminazioni più evidenti e radiolari più abbondanti, sempre calcitizzati. Frazione terrigena con numerosi granuli spigolosi di quarzo e lamine di mica.

Piccoli nuclei di silicizzazione.

Abbondantissimi granuli di pirite, sparsi in tutta la sezione e maggiormente addensati in alcune bande parallele alla laminazione.

-G 1351: Micrite finemente terrigena laminata.

La laminazione è sottolineata dall'andamento dei granuli di pirite che talvolta sono riuniti in aggregati e da plaghe allungate in via di silicizzazione.

Presenti granuli quarzosi e lamine micacee. Assenza di fossili.

Principi di ricristallizzazione diffusi.

-G1353 Sezione simile alla G1350.

Matrice micritica terrigena fine, scura, laminata.

Sono presenti granuli quarzosi, lamine micacee e granuli di plagioclasio.

Granuli di pirite abbondanti e sparsi in tutta la sezione. Fenomeni di silicizzazione.

Contiene radiolari abbastanza abbondanti e molto calcitizzati. Evidente laminazione piano-parallela.

-G1354: Sezione simile alla precedente, ma con radiolari più abbondanti.

-G1356: Sezione simile alla precedente ma con radiolari meno abbondanti.

Matrice terrigena fine con accenni di veli argillosi rossastri. Granuli quarzosi, lamine micacee e qualche granulo di plagioclasio, le lamine micacee seguono la laminazione visibile anche ad occhio nudo.

Plaghe di silicizzazione e granuli di pirite sparsi nella sezione.

Presente un livello discontinuo costituito da materiale più grossolano, contenente inoltre frammenti di gusci di foraminiferi (*Nodosaria* e *Lenticulina*) e di bivalvi con concentrazioni più grossolane di pirite.

La presenza di questo livello è imputabile all'azione di correnti di fondo

-G1357: Biomicrite finemente terrigena.

Numerosi radiolari calcitizzati.

È visibile qualche granulo di quarzo, lamine micacee e granuli di pirite sparsi nella sezione.

Si notano tracce di laminazione molto disturbata, probabilmente ad opera di bioturbazioni.

- G1358: Matrice micritica terrigena fine maggiore del 90%. Presenta qualche piccolo granulo quarzoso e lamine micacee. Scarsi radiolari calcitizzati.

Granuli di pirite sparsi in tutta la sezione e talvolta riuniti in concentrazioni più grossolane.

Qualche plaga in via di silicizzazione.

Accenni di una sottile laminazione.

-G1360: Sezione simile alla precedente.

-G1366: Biomicrite in via di ricristallizzazione. Radiolari molto abbondanti e calcitizzati disposti in lamine bioturbate, spesso microsparitiche.

La sezione contiene inoltre qualche ostracode ed un frammento di aptico.

Frazione terrigena scarsa: piccoli granuli di quarzo, lamine di mica; anche i granuli di pirite sono poco abbondanti.

-G1367: Sezione simile alla precedente, ma meno diagenizzata.

È anch'essa molto ricca di radiolari, pure presenti ostracodi e spicole di poriferi.

-G1368: Micrite.

La matrice micritica è simile a quella della precedente sezione, da cui differisce per la sua scarsità di fossili. Presenza di pochi granuli quarzosi e lamine micacee. Piccoli granuli di pirite sparsi nella sezione.

Plaghe in via di silicizzazione.

Presenza scarsa di resti organici molto diagenizzati: frammenti di valve e piastre di echinidi.

-G1369A: Micrite.

Sezione simile alla precedente, ma un poco più terrigena. È visibile qualche radiolare molto diagenizzato e qualche ostracode.

I granuli piritici sono più abbondanti che nella sezione precedente, ed alcuni di questi sono piuttosto grossolani.

-G1369B: Biomicrite a radiolari, simile alla sezione G1366. Rispetto alla G1366 sono leggermente più abbondanti gli elementi terrigeni (granuli di quarzo e lamine di mica) e, oltre agli abbondanti radiolari, contiene degli ostracodi e qualche foraminifero, tra cui un esemplare di *Dentalina* integro ed internamente completamente piritizzato.

-G1370: Biomicrite a radiolari simile alla precedente sezione.

-G1371: Micrite finemente detritica.

La sezione appare più detritica delle sezioni precedenti, contiene granuli di quarzo e

lamine di mica.

È presente una sottile laminazione visibile anche ad occhio nudo.

Rinvenute rare *Globochaete* e frammenti di gusci di foraminiferi bentonici.

Plaghe di silicizzazione.

#### **Rosso Ammonitico**

-G1372: Biomicrite.

Matrice micritica argillosa rossastra, con frazione terrigena leggermente abbondante e costituita da granuli di quarzo spigolosi, di plagioclasio e lamine micacee.

Fossili: radioli e piastre di echinidi, ostracodi, *Lagena* e rari *Globochaete*.

Fenomeni di silicizzazione.

-G1373: Micrite.

Matrice micritica contenenti frammenti di valve di Bositra spesso ricristallizzate e variamente orientati; resti di echinidi, qualche radiolare ed ostracodi mal conservati. Plaghe di materiali argillosi rossastri sono distribuite disordinatamente in tutta la sezione isolando delle zone che ne sono prive.

Presenti anche clasti quarzosi mal arrotondati e miche.

-G1374: La maggior parte della sezione è costituita da una plaga micritica, contenente resti ricristallizzati, rotti e deformati di *Bositra*, piastre d'echinidi, *Lagenidae e* frammenti di aptici.

Attorno e entro a questa plaga vi sono fasci di veli argillosi con struttura nodulare.

L'assetto di questi veli ed il loro modo di inserirsi nella plaga fa pensare ad una loro origine post-deposizionale diagenetica. In taluni casi i veli argillosi sottolineano contatti di tipo stilolitico.

Sempre presente una debole componente terrigena costituita da granuli di quarzo e plagioclasio.

Qualche fenomeno di silicizzazione.

-G1375: Biomicrite con elementi detritici.

Frazione inorganica: granuli quarzosi spigolosi, anche relativamente grossolani, sottili veli di materiale rossastro argilloso continui per tutta la sezione; questi veli sono addensati fra di loro dando una struttura nodulare.

La frazione terrigena è più abbondante che nelle sezioni precedenti.

Frazione organica: sottili frammenti di valve di *Bositra*, piastre di echinidi, ostracodi e frammenti di foraminiferi.

### RISULTATI DELLE ANALISI DI LABORATORIO

I dati ottenuti dall'interpretazione dei diffrattogrammi, fatta sui campioni polverizzati e dalle calcimetrie sono sintetizzati nelle tavole A e B.

La stima dell'abbondanza dei minerali (esclusa la calcite) è stata fatta semplicemente su basi qualitative, comparando le differenti altezze dei picchi nei diffrattogramma.

Tranne che per il campione G1343, non è mai stato osservato un picco netto della glauconite.

Ciò sta ad indicare che la glauconite è presente percentualmente solo in tracce nel volume di roccia.

I campioni in cui era assente il picco della calcite, hanno ugualmente rivelato all'analisi calcimetrica, un tenore in carbonati sempre superiore del 10%, ciò e imputabile alla presenza di altri carbonati: rodocrosite e dolomite (?) e che, evidentemente, hanno reagito con l'acido cloridrico.

A conferma di ciò vi è il fatto che abbiamo ripetuto le analisi calcimetriche utilizzando come reagente un acido più debole (acido acetico) diluito al 15%: i risultati di questa seconda analisi coincidono sempre con quelli della prima, tranne nel caso dei campioni sopracitati per i quali si avevano valori nulli o molto bassi (1-4%) di CaCO<sub>3</sub>.

Nella tavola sono diagrammati assieme i dati ricavati dalle osservazioni di campagna, dallo studio al microscopio delle sezioni sottili, dalle calcimetrie e dai diffrattogrammi. Questa tabulazione ha lo scopo di permettere una più rapida e più efficace analisi delle caratteristiche delle formazioni e delle relazioni di interdipendenza esistenti fra queste.

# AMBIENTI MARINI E AUTIGENESI

La serie in esame è caratterizzata in modo tipico dalla presenza di minerali sicuramente autigeni: glauconite, pirite, rodocrosite, siderite, oltre a una discreta abbondanza di quarzo e dolomite.

La genesi di questi minerali è correlata a variabili quali:

- fattori geochimici particolari dell'ambiente di deposizione (pH, Eh, concentrazione di determinati ioni nelle acque).
- fattori fisici e sedimentologici; come l'energia meccanica dell'ambiente e il tasso di sedimentazione.
- fattori paleogeografici: morfologia del bacino, profondità, distanza della costa, ecc.
- fattori biologici: presenza o assenza di resti organici e di vita sul fondo.

In particolare, i primi dipendono dai caratteri dei vari ambienti sedimentari, per cui i minerali autigeni possono essere interpretati come risultati in equilibrio con i parametri fisico-chimici prevalenti.

Queste condizioni sono generalmente transitorie, e variano col tempo e con le situazioni; l'autigenesi è perciò un processo dinamico che può evolvere in una paragenesi complessa, nella quale prevale la correlazione tra i minerali autigeni e i primi processi diagenetici.

Dopo la loro formazione, ma ancora durante i primi stati diagenetici, i minerali autigeni possono rimanere inalterati di fronte a cambiamenti delle condizioni fisico-chimiche che avrebbero potuto inibire il loro processo iniziale di sviluppo.

Il progredire delle variazioni di queste condizioni può essere segnalato da una serie di minerali come:

idrossidi di ferro  $\rightarrow$  glauconite  $\rightarrow$  clorite ferriche  $\rightarrow$  siderite  $\rightarrow$  pirite

che indica un passaggio graduale da condizioni ossidanti a condizioni riducenti. (G.R. Orme,1978).

# CARATTERISTICHE GEOCHIMICHE DEGLI AMBIENTI MARINI.

I sedimenti chimici di origine marina possono essere divisi in tre classi, rappresentanti rispettivamente deposizioni in:

- a ambiente marino normale aperto, con circolazione libera delle acque.
- b ambiente marino con circolazione ristretta, umido, (euxinico).
- C ambiente marino con circolazione ristretta, arido, (evaporitico).

Per interpretare la Formazione di Sogno, basterà limitare l'osservazione agli ambienti a) e b), le cui principali caratteristiche sono riportate nelle tavole 1 e 2.

Secondo Krumbein & Garrels (1952), Garrels & Crist (1965), sono soprattutto il pH e l'Eh dell'ambiente a controllare la sedimentazione chimica, che include sia reazioni inorganiche, che processi biochimici.

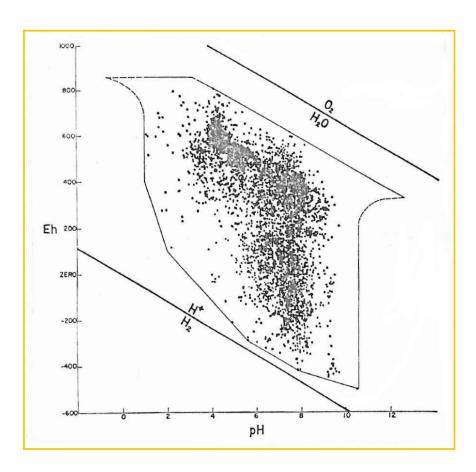


Fig 8 Distribuzione dei valori di Eh e di Ph delle acque naturali (da Garrels & Crist, 1995)

Tavola 1	CARATTERISTICHE DELL'AMBIENTE MARINO NORMALE CON CIRCOLAZIONE LIBERA DELLE ACQUE		
Parametro	Valore medio	Note	
Temperatura	Alla superficie 0°-25°C	Varia con la latitudine, profondità e correnti.	
Pressione	Alla superficie 1 atm.	La pressione aumenta di una atmosfera ogni 10 metri di profondità.	
Salinità	35‰	Varia da 33‰ a 37‰ in funzione della latitudine e nelle vicinanze dei delta.	
рН	Alla superficie : 8,2 al fondo : 7,8	L'intervallo dei valori misurati varia da 7,5 a 8,4	
Eh	Alla superficie : 0,2 - 0,4 al fondo : 0,1 - 0,3	L'acqua del mare è ovunque mediamente ossidante	

Gas disciolti			
Ossigeno	Alla superficie 6 ml/lt	Varia da 4,9 a 9,0 ml/lt	
Anidride carbonica	Alla superficie 46 ml/lt	Alla superficie dell'acqua il CO2 è in equilibrio con l'atmosfera, la sua concentrazione in profondità è funzione della fotosintesi, della pressione, ecc.	
Acido solfidrico (H2S)	Assente sia in superficie che al fondo		

loni in soluz	ione	Costanti %	Percentuali in peso dei solidi totali %
Cloruro	CI-	19,34	55,04
Solfato	S04 <sup></sup>	2,70	7,68
Sodio	Na+	10,72	30,61
Magnesio	Mg <sup>++</sup>	1,30	3,69
Calcio	Ca <sup>++</sup>	0,42	1,16
Potassio	K <sup>+</sup>	0,30	1,10
Bromuro	Br <sup>-</sup>		0,19
Bicarbonato	HCO <sub>3</sub> -		0,41
Acido borico	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>		0,07
Stronzio	Sr <sup>++</sup>		0,04
Variabili (p.ŗ	o.m.)		razione è molto influenzata attività biologica
Fosforo	P	0,001 - 0,1	
Ferro	Fe	0,002 - 0,02	
Silicio	Si	0,02 - 4,0	
Manganese	Mn	0,001 - 0,01	

Tavola 2	CARATTERISTICHE DELL'AMBIENTE RISTRETTO UMIDO (EUXICO)		
Parametro	Valore medio	Note	
Temperatura	Alla superficie: 16°C Al fondo: 6°C	Questi valori sono relativi ai fiordi norvegesi; nei bacini tropicali essi sono più alti	
Pressione	Alla superficie 1 atm.	La pressione aumenta di una atmosfera ogni 10 metri di profondità.	
Salinità	Alla superficie: 19‰ Al fondo: 30‰	Esiste probabilmente un'ampia gamma di variazioni che va da acque quasi dolci in superficie fino ad acque a salinità normale in profondità.	
рН	Alla superficie: 8,0 Al fondo : 7,0	Quando il pH supera 7,8 , come può accadere in certi casi, si può verificare la precipitazione dei carbonati. In certi fiordi il pH misurato è minore di 7	
Eh	Alla superficie: +0,1 Al fondo : -0.3		

Gas disciolti			
Ossigeno	Alla superficie: 6 ml/lt Al fondo : assente		
Anidride carbonica	Alla superficie: 46 ml/lt	Il tenore di CO2 cresce verso il fondo	
Acido solfidrico (H₂S)	Alla superficie: Assente Al fondo: 9,14 ml/Lt	La quantità massima di H2S osservata nei fiordi è di 40 ml/lt	

Ioni in soluzione

Le proporzioni relative possono rimanere uguali a quelle della normale acqua marina, salvo che per lo ione fosfatico, abbondante in manera insolita (0,3 mg/lt, ovvero 0,3 p.p.m. nei fiordi).

Può inoltre verificarsi una riduzione dei solfati a solfuri.

# Significato di Eh (potenziale di ossidoriduzione)

Il potenziale di ossidoriduzione, o redox, si misura in millivolt, con una scala detta di Eh, analoga a quella di pH, poiché è una misura dell'attività degli elettroni, mentre il pH è una misura dell'attività degli H<sup>+</sup>.

L'espressione chimica per il calcolo dell'Eh è scritta convenzionalmente in modo che valori positivi di Eh indichino condizioni ossidanti, valori negativi condizioni riducenti.

Generalmente, nel normale ambiente marino, l'acqua è una soluzione il cui Eh ha piccoli valori positivi, rappresentanti condizioni mediamente ossidanti, perciò esistono in soluzione molti elementi ad un alto stato di ossidazione. In acque basse, e in ambienti ristretti, tuttavia, gli organismi consumano l'ossigeno disciolto ed abbassano l'Eh, ne risulta che alcuni elementi si rinvengono nel più basso stato di ossidazione.

Il cromo, per esempio, esiste solo come  $CrO_4^{2-}$  ( $Cr^{6+}$ ) in acque marine areate e come  $Cr^{3+}$  in ambienti riducenti.

Nel mare aperto queste condizioni ossidanti prevalgono fino all'interfaccia deposizionale, ma al di sotto di essa si hanno pronunciate variazioni nei parametri geochimici. Queste variazioni sono caratterizzate dall'esaurimento dell'ossigeno e il decremento dell'Eh a valori negativi.

La fig. 9 rappresenta il profilo teorico di un sedimento marino, con i cambiamenti chimici e fisici che si hanno passando dagli strati superiori ossidati, alla zona ridotta, nella quale l'ossigeno gassoso viene a mancare completamente. Queste condizioni influenzano notevolmente la distribuzione degli organismi.

Nella zona di discontinuità redox l'Eh cala bruscamente e diventa negativo nella zona dei solfuri, completamente ridotta.

La maggior parte degli animali bentonici vive nello strato ossidato, quindi il ritrovamento dei foraminiferi bentonici, come nel nostro caso nei livelli del Calcare del Domaro e del Rosso Ammonitico, può indicare condizioni al fondo favorevoli alla vita e quindi ambiente marino normale.

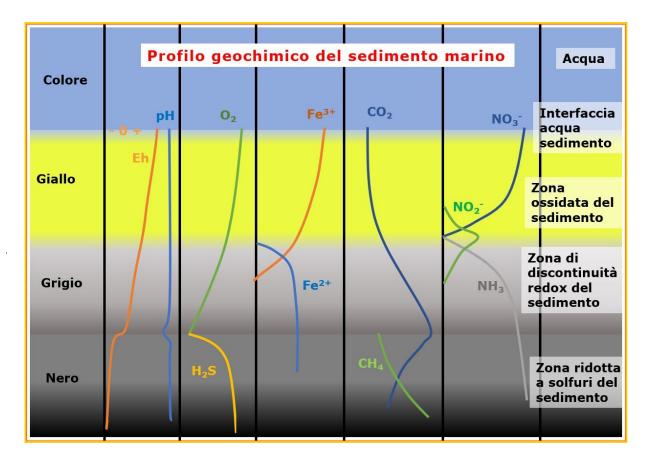


Figura 9 Profilo del sedimento marino che mostra tre zone spesso distinguibili in base al colore. Sono rappresentati i profili dell'Eh (potenziale redox) e pH, e la distribuzione verticale di alcune sostanze e ioni. Il potenziale redox è negativo nella zona ridotta, varia da 0 a +200 e supera i 200 millivolt nella zona completamente ossidata. Nei sedimenti della zona ridotta l'ossigeno, l'anidride carbonica e i nitrati vengono sostituiti dall'acido solfidrico, dal metano, dall'ammoniaca. (Ridisegnato da Odum, 1973)

Lo strato di discontinuità redox ospita batteri chemiosintetici e anche batteri fotosintetici se l'intensità luminosa è sufficiente, gli unici metazoi presenti sono i nematodi.

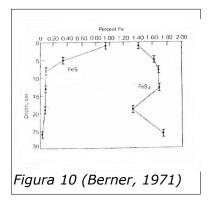
Nella zona completamente ridotta, vivono solo i batteri anaerobi, come quelli che riducono i solfati ed i batteri del metano e i protozoi ciliati anaerobi che si nutrono dei primi. Questi organismi producono i gas che si diffondono verso gli strati superiori.

Le gallerie costruite dalla macrofauna (vermi, bivalvi e crostacei) si estendono in questa zona verso il basso, come fanno le radici delle alghe e le erbe degli acquitrini nelle zone costiere; quindi anche in questa zona possiamo rinvenire bioturbazioni.

La zona ossidata può essere molto sottile se il fondo è fangoso o argilloso e quindi poco

#### permeabile.

Sempre in relazione ai problemi connessi coi valori di Eh al di sotto dell'interfaccia deposizionale, la fig.10 riporta la distribuzione verticale della concentrazione di FeS e pirite in un sedimento di piana di marea, della costa del Connecticut.



La diminuzione di FeS con l'approfondimento è correlabile con la sua trasformazione in pirite.

Non vi è una relazione lineare tra il decremento in FeS e l'aumento in pirite. come ci si dovrebbe aspettare nel caso di trasformazioni agenti in un sistema chiuso. Questo perché FeS è occasionalmente ossidato in limonite dall'ossigeno disciolto nelle acque ed introdotto nei sedimenti dalle gallerie degli organismi endobionti e dalle correnti di marea.

Dopo la rimozione di 0₂ ad opera dei batteri, FeS si riforma ad opera di H₂S generato dai batteri solforiducenti.

Quindi la concentrazione di FeS in ogni livello, all'interno del sedimento, dipende dalla formazione di H₂S, dalla ossidazione in limonite e dalla sua trasformazione in pirite. Si noti come la maggior parte della pirite si sia formata nei primi centimetri del sedimento.

In ambienti euxinici come l'attuale mar Nero (fig. 11) lo strato d'acqua al di sopra del sedimento è privo di ossigeno, la zona ridotta è spostata verso la superficie, ed il fondo è completamente anaerobico.

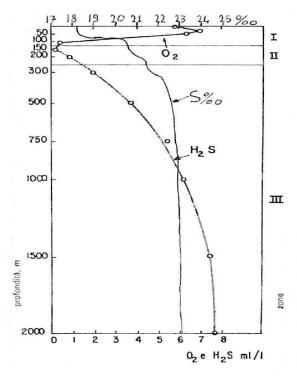


Fig. 11 Ripartizione verticale dell'ossigeno, dell'idrogeno solforato e della salinià nel Mar Nero (da Allègre, Michard, 1977)

In questi ambienti a circolazione ristretta, spesso con acqua stagnante sul fondo, in superficie l'Eh ha piccoli valori positivi, che si decrementano scendendo lungo la colonna d'acqua arrivando a zero alla quota a cui l'ossigeno è esaurito. Al di sotto di questa profondità l'Eh diventa negativo fino a valori di -0,3 al fondo.

Il fondo di un bacino euxinico generalmente è caratterizzato dall'assenza di fauna bentonica; in questi sedimenti quindi si devono rinvenire come fossili solo i resti di organismi planctonici (come i radiolari nella sezione del presente studio) che vivevano nello strato superficiale ossigenato.

Inoltre, nel caso di acque stagnanti in piccole depressioni, dovrebbero mancare evidenze sedimentologiche di correnti al fondo, che provocherebbero un ricambio dell'acqua e quindi l'ossigenazione del fondo stesso.

Secondo Ricci Lucchi (1978) gli indicatori di Eh nei sedimenti sono: GEOCHIMICI:

- Fe ( rapporto Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>)
  - o  $Fe^{3+}$  Eh>0
  - $Fe^{2+} \rightarrow Eh < 0$
- H<sub>2</sub>S
  - Assente  $\rightarrow Eh>0$
  - Presente  $\rightarrow Eh < 0$

#### MINERALOGICI:

- Solfuri: → ambiente fortemente riducente
- Solfuri e carbonato di Fe<sup>2+</sup>: → ambiente riducente
- Carbonato (siderite): → ambiente debolmente riducente
- Clorite ferrifere (contenenti sia Fe<sup>2+</sup>, sia Fe<sup>3+</sup>):→ ambiente neutro
- Glauconite:→ ambiente debolmente ossidante
- Ossidi e idrossidi di Fe³+:→ ossidante.

#### COLORE:

- giallo, rosso, bruno → Eh positivo
- grigio, verde, azzurro, nero → Eh negativo.

#### BIOLOGICI:

- sostanza organica e batteri:
  - $\circ$  se assente  $\rightarrow$  Eh positivi,
  - $\circ$  se presente e abbondante  $\rightarrow$  Eh negativi
- resti di organismi bentonici:
  - o se presenti e differenziati → Eh positivo,
  - $\circ$  se assenti o rari  $\rightarrow$  Eh negativo

- bioturbazioni:
  - o presenti  $\rightarrow$  Eh positivo,
  - $\circ$  assenti  $\rightarrow$  Eh negativo
- Resti di plancton, epiplancton, necton (es. pesci, denti di pesci) e delicati resti fluitati (es. foglie, fiori, piume, insetti, spore, pollini):
  - o se assenti o rari  $\rightarrow$  Eh positivo,
  - $\circ$  se concentrati  $\rightarrow$  Eh negativo.

# SEDIMENTOLOGICI (non validi da soli):

Stratificazione, laminazione e strutture sedimentarie in sedimenti fini: perfettamente conservate  $\rightarrow$  Eh negativo.

- Secondo Larsen e Chilinger (1967) si possono distinguere sei ambienti, in cui l'Eh varia da
  - 1 ossidante (zona ad ossidi ferrici e idrossidi)
  - 2 debolmente ossidante (zona a glauconite)
  - 3 neutra (zona a leptoclorite)
  - 4 debolmente riducente (zona a siderite-vivianite)
  - 5 riducente (zona a carbonati e a solfati di ferro)
  - 6 fortemente riducente (zona propria dei solfati)

# Significato del pH (concentrazione degli ioni idrogeno)

L'acqua è debolmente dissociata in ioni idrogeno e ioni ossidrile

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$$

e l'equilibrio di dissociazione è rappresentato da

$$K_W = [H^+][OH^-]$$

ove la costante  $K_w$  prende il nome di "prodotto ionico" dell'acqua; a 25°C il valore di  $K_w$  è di  $10^{-14}$ .

Poiché in acqua pura il numero degli ioni idrogeno deve essere uguale a quello degli ioni ossidrile si avrà

$$[H^+]=[OH^-]=10^{-7}$$

Se si indica con il simbolo pH il cologaritmo dell'attività degli ioni idrogeno,  $-log(H^+)$ , si può dire che l'acqua pura e le soluzioni neutre hanno pH = 7 a 25°C.

L'acqua di mare normalmente ha pH = 8,2 e possiede un forte potere tampone, cioè è capace di opporsi alla variazione di pH.

Gli intervalli che vengono forniti per i valori di pH degli ambienti sedimentari sono i seguenti:

acido (2,1-5,5), leggermente acido (5,5-6,6), neutro (6,6-7,2), debolmente alcalino (7,2-8,0), alcalino (8,0-9,0) e fortemente alcalino (pH>9).

L'acqua marina normale in condizione di circolazione aperta ha un pH compreso fra 7,5 e 8,0 ed un basso valore positivo dell'Eh, indicativi di una lieve alcalinità e di leggere condizioni ossidanti.

Quando la circolazione diventa ristretta in condizioni di aridità, il pH tende ad aumentare, anche se il mezzo di evaporazione resta in condizioni leggermente ossidanti.

In condizioni umide il pH può diminuire fino a 7 o anche meno nelle acque del fondo; analogamente l'Eh tende ad assumere valori negativi per la mancanza di ossigenazione. Il pH delle acque marine è determinato dal rapporto tra lo ione bicarbonato e lo ione carbonato, poiché questo rapporto determina la concentrazione degli ioni idrogeno. Infatti, lo ione carbonato può stare in soluzione in quantità apprezzabile quando è presente lo ione calcio, a causa del basso prodotto di solubilità di CaCo<sub>3</sub>.

Consideriamo la seguente relazione tra gli ioni disciolti in mare:

$$HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+$$

Lo ione bicarbonato può scindersi in ione carbonato e ione idrogeno e viceversa lo ione

carbonato può unirsi con lo ione idrogeno per dare lo ione carbonato.

Questa è una reazione che avviene con grande velocità, si può ritenere che nelle acque marine i tre ioni siano in equilibrio fra di loro, e possiamo scrivere l'espressione di ciò, tramite la costante di equilibrio K

$$K = [CO_3^{2-}][H^+]/[HCO_3^-]$$
 da cui  $[H^+] = K[HCO_3^-]/[CO_3^{2-}]$ 

Vediamo perciò come la concentrazione degli ioni idrogeno e quindi il valore del pH dipenda dal rapporto tra le concentrazioni degli ioni bicarbonato e carbonato disciolti nelle acque.

Ricordiamo che le acque superficiali degli oceani sono soprassature rispetto sia alla calcite che all'aragonite. Questo grado di saturazione diminuisce molto rapidamente con la profondità e ben presto le acque diventano sottosature rispetto all'aragonite.

La calcite è meno solubile dell'aragonite, per questo le acque oceaniche rimangono soprassature di calcite ad una profondità maggiore rispetto all'aragonite.

Sui fondi oceanici perciò esiste un limite molto netto tra sedimenti ricchi e sedimenti poveri in carbonati. La profondità ove ciò avviene è chiamata superficie di compensazione dei carbonati: CCD (*Carbonate Compensation Depth*), che può anche essere definita come quella profondità alla quale la velocità di dissoluzione della calcite supera la velocità del suo apporto sul fondo oceanico.

In un ambiente marino normale il pH rimane approssimativamente pari a 8, e non varia di molto anche al di sotto dell'interfaccia acqua-sedimento, in modo che continuano a prevalere le normali condizioni alcaline.

In un ambiente euxinico il pH, essenzialmente normale alla superficie, decresce a circa 7 al fondo ed in alcuni fiordi sono stati misurati valori inferiori indicanti condizioni acide.

I valori del pH sono anche fortemente condizionati dal contenuto in CO<sub>2</sub> disciolta; la saturazione dell'acqua pura con CO<sub>2</sub> a 20°C fa scendere il pH da 7 a 5.

La concentrazione della CO<sub>2</sub> in acqua dipende dalla pressione a cui è sottoposta, dalla temperatura dell'acqua e dal metabolismo degli organismi viventi che consumano e producono la CO<sub>2</sub>.

Secondo Ricci Lucchi (1978) gli indicatori del pH nei sedimenti sono essenzialmente mineralogici:

#### Carbonati:

- calcite abbondante pH > 7,8
- o calcite accessoria pH 7 7,8

36 / 73

calcite assente pH < 7</li>

Silice: pH < 7,8

Minerali argillosi:

Caolinite → condizioni acide

Montmorillonite → condizioni alcaline

Solfuri:

o marcassite → condizioni fortemente acide

 $\circ$  Pirite  $\rightarrow$  neutre o leggermente alcaline.

CONTROLLO DELLE SPECIE IONICHE DA PARTE DI pH e Eh

Gli ioni presenti nelle acque marine possono essere divisi in quattro classi, a seconda di come reagiscono alle variazioni di pH ed Eh. Ovviamente considerando variazioni di pH

ed Eh comprese negli intervalli dei valori comunemente riscontrati in natura.

Specie indipendenti dal pH e Eh.

La loro concentrazione non è influenzata dalle variazioni di pH e Eh e non formano

composti con lo ione idrogeno e lo ione ossidrile.

Variazioni nella loro valenza possono essere ottenute solo con valori di Eh di molto

maggiori o inferiori di quelle esistenti in natura.

Questi ioni sono: Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>.

Specie dipendenti dal pH e indipendenti dall'Eh.

La concentrazione di questi ioni è altamente sensibile alle variazioni di pH, e formano dei

composti stabili con lo ione idrogeno o lo ione ossidrile, mentre sono insensibili alle

variazioni di Eh.

Questi ioni sono: CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, OH<sup>-</sup>.

Specie indipendenti dal pH e dipendenti dall'Eh.

La concentrazione di questi ioni in soluzione è molto sensibile alle variazioni di Eh, con un

alto potenziale di ossidoriduzione lo ione ferroso è trasformato in ferrico. Al contrario è

insensibile alla variazione di pH.

Questi ioni sono:  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ 

Specie dipendenti dal pH ed Eh.

Le concentrazioni di questi ioni sono controllate sia dalle variazioni di pH, sia da quelle di Eh.

Un buon esempio di ciò è dato dalla relazione solfuro/solfato.

Il rapporto solfuro/solfato cresce col diminuire di Eh e col decrescere di pH.

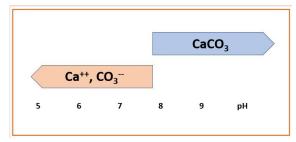
La reazione è la seguente:

$$S^{2-} + 4H_20 \leftrightarrow SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^-$$

# CONTROLLO DI pH e Eh SULLA SEDIMENTAZIONE DEI MINERALI AUTIGENI

Precipitazione del carbonato di calcio.

Un incremento del pH favorisce la precipitazione della calcite ed ambienti con valori di pH bassi, non raggiungono facilmente la saturazione.



L'indipendenza dello ione calcio e dello ione

carbonato dal potenziale di ossidoriduzione spiega il rinvenimento di calcite nel vasto arco di ambienti compreso fra quelli con acque ben ossigenate e quelli con acque stagnanti.

Sistema dei minerali del ferro: ematite, siderite, pirite.

In un ambiente marino con salinità e temperatura costante, la precipitazione di questi minerali dipenderà dall'attività degli ioni: Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, S<sup>2-</sup>, C0<sub>3</sub><sup>2-</sup>, ed OH<sup>-</sup>.

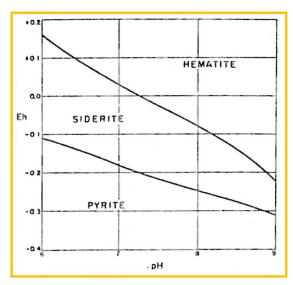


Figura 12 Campi di stabilità dell'ematite, pirite e siderite

Il prodotto di solubilità dell'ematite sarà più facilmente superato con alti valori di Eh, alto pH, avendo in tal modo un alto rapporto di Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> ed un'alta concentrazione di OH<sup>-</sup>.

La siderite sarà invece favorita da acque con basso valore di Eh ed alto pH, e quindi alto rapporto  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  ed alta concentrazione degli ioni carbonato  $(CO_3^{2-})$ . La pirite sarà favorita da soluzioni con basso Eh ed alto pH, che favoriscono la formazione degli ioni  $Fe^{2+}$  e  $S^{2-}$ .

Stabilendo una coppia di valori di pH ed Eh è possibile calcolare quale dei tre minerali precipiterà e quindi determinare i loro campi di stabilità in funzione di Eh e di pH. Questi campi sono essenzialmente indipendenti dalle concentrazioni degli ioni e dalle variazioni di temperatura e pressione riscontrabili in natura.

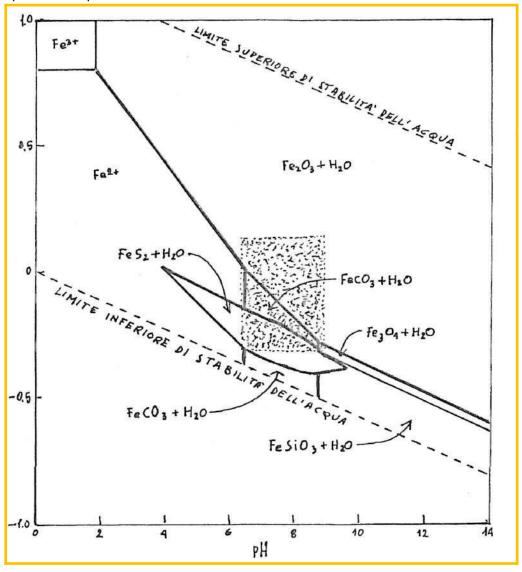


Figura 13 Diagramma Eh-pH indicante le aree di dominio delle specie ioniche di Fe disciolte in acqua ed i campi di stabilità di alcuni minerali di Fe. L'area punteggiata è quella che corrisponde al diagramma della fig. 16 (Da Garrels & Crist, 1965)

## Sistema degli ossidi di manganese, rodocrosite e alabandite

I minerali di manganese costituiscono un sistema parallelo a quello dei minerali di ferro e il diagramma Eh-pH sui campi di stabilità di questi tre minerali è all'incirca uguale per le due serie mineralogiche. (fig.14)

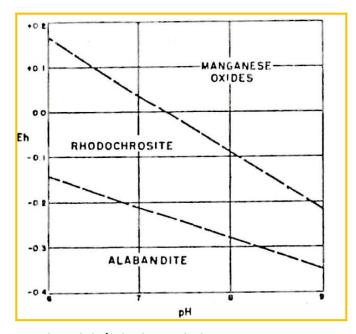


Figura 14 Campo di stabilità degli ossidi di manganese

#### Associazioni di "black shale"

La più comune associazione chimica è: calcite, fosfato di calcio, pirite, rodocrosite, materia organica e selce.

Quando la calcite è abbondante ciò implica che il pH del mezzo sedimentario supera 7,8.

Il rinvenimento di pirite, rodocrosite e materia organica implica condizioni riducenti con valori negativi di Eh.

La selce sembra essere largamente indipendente dal pH e dall'Eh.

Fino a quando l'Eh è negativo (ma con pH maggiore di 7) i minerali di ferro presenti sono siderite o pirite e quelli di manganese possono essere o rodocrosite o alabandite.

L'assenza di ematite nei depositi euxinici suggerisce che il pH normalmente non supera il valore di 8,2.

Dove la calcite è abbondantemente presente, il pH probabilmente non era inferiore a 7,8.

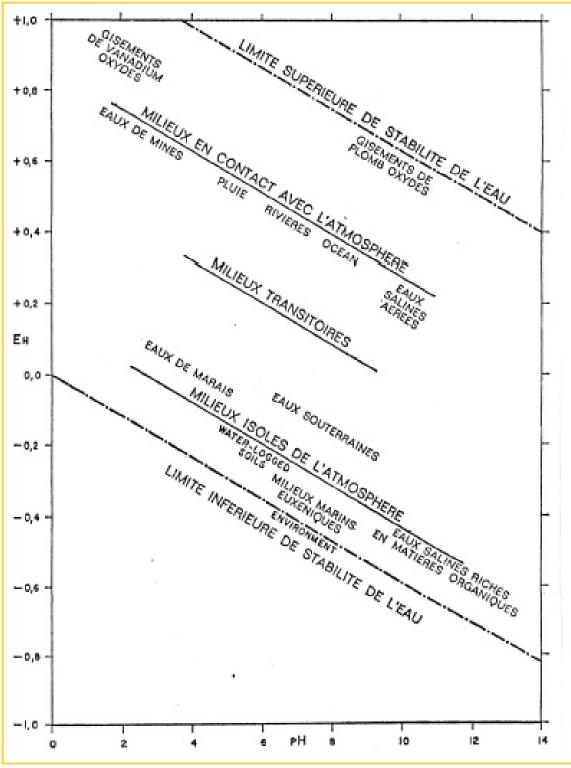


Fig. 15 Posizione approssimativa di alcuni ambienti naturali nel diagramma Eh e pH

La figura 16 è un diagramma schematico in cui sono rappresentate le zone Eh-pH in cui si formano alcuni membri-limite chimici di sedimenti non clastici, da confrontare con 1 figura precedente.

Il limite del carbonato (pH=7,8) separa la zona a destra, in cui si può formare abbondante calcite, dalla zona di sinistra, in cui le condizioni sono meno favorevoli alla formazione di calcite.

Il suddetto limite è indipendente dall'Eh come dimostra la sua posizione verticale.

Il limite della materia organica (Eh=O) separa la zona superiore, in cui prevalgono condizioni ossidanti, da quella inferiore, con Eh negativo.

La materia organica si conserva, in genere, in condizioni di Eh negativo.

Il limite ossidi di ferro-carbonato separa zone in cui le condizioni favoriscono la formazione di ematite e limonite da zone in cui la siderite predomina.

Questo limite è sensibile sia all'Eh che al pH.

La zona al di sotto del limite solfati-solfuri rappresenta le condizioni in cui si forma abbondante pirite; anche questo limite è sensibile all'Eh e al pH.

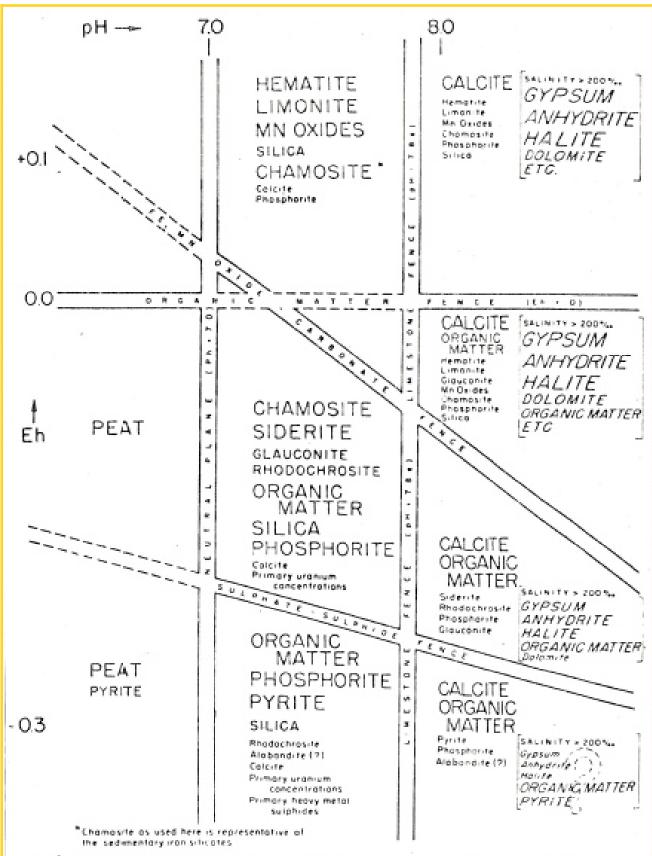


Figure 16 Sedimentary chemical and member associations in their relations to environmental limitations imposed by selected Eh and pH values (from Knumbein and Garrels, 1952).

#### ORIGINE DELLA GLAUCONITE

La teoria sulla genesi della glauconite e quindi sulle indicazioni che essa può fornire per la ricostruzione del suo ambiente di sedimentazione è ancora in qualche punto controversa.

Forniamo un riassunto, diviso per autore, di quanto abbiamo trovato a questo riguardo in bibliografia.

#### R.A. Berner (1971).

I minerali di ferro più comuni, che si formano durante il processo sedimentario sono: ematite, goethite, siderite, glauconite e pirite.

Il termine: glauconite è applicato ad aggregati verdi globulari, rinvenuti nei sedimenti e questi possono consistere di:

- i Fillosilicati con struttura ben cristallizzata, con alto contenuto di potassio. Questa è la vera glauconite, intesa come specie mineralogica.
- ii Fillosilicati con strutture disordinate, con basso contenuto di potassio.
- iii Fillosilicati con strutture estremamente disordinate, con un basso tenore di potassio, espandibili di tipo montmorillonitico.
- iv Miscela di due o più minerali argillosi, senza legami con la vera glauconite.

La vera glauconite è un allumosilicato potassico—ferrico, con un elevato rapporto  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ .

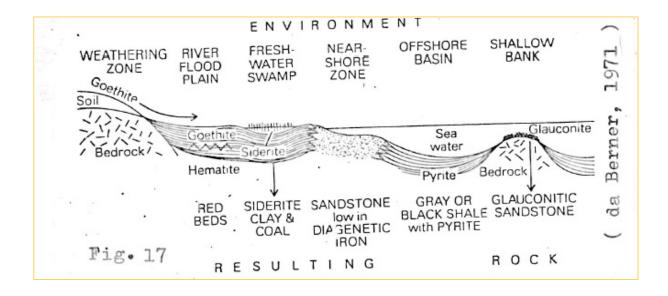
Attualmente il suo ambiente di deposizione è strettamente marino, e si forma più abbondantemente in aree con bassi tassi di sedimentazione, come la sommità di elevazioni spazzate da correnti. Ciò suggerisce che si formi lentamente nell'interfaccia acqua—sedimento.

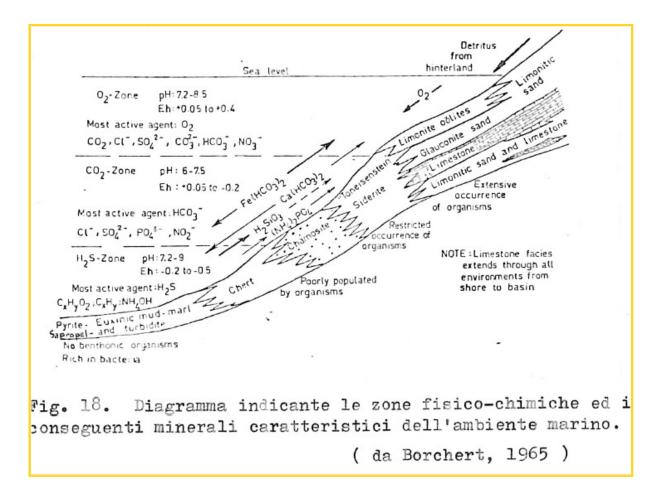
È generalmente associata con resti organici, per esempio come riempimento di gusci di foraminiferi, ma in un ambiento completamente aerobico e quindi ossidante.

Non si forma nei sedimenti ricchi in zolfo, dove la pirite è presumibilmente più stabile.

Il suo ritrovamento con l'associazione di resti organici ed ossigeno disciolto nell'acqua, la sua formazione nella interfaccia acqua—sedimento e l'elevato rapporto Fe<sup>+++</sup>/Fe<sup>++</sup> suggeriscono che la glauconite sia stabile in un ambiente con potenziale redox intermedio e probabilmente fluttuante.

Berner inoltre fornisce il seguente schema (fig.17) illustrante gli ambienti sedimentari dove si formano più facilmente i minerali di ferro, che confrontiamo con quello proposto da Borchert (1965) (fig.18).





#### Odin (1975, 1981).

Per prima cosa, la glauconite è un pigmento colorante in verde i sedimenti.

Si rinviene tipicamente sotto forma di. granuli che, purificati, presentano una colorazione variante dal verde all'ocra.

Generalmente in granuli, una glauconia può anche presentarsi sotto la forma di

riempimento o di sostituzione di strutture organiche, o di minerali diversi; essa può essere diffusa in un sedimento argilloso o incrostare dei carbonati.

Il termine glauconia implica contemporaneamente una origine ed una composizione definita.

Il termine glauconite indica un minerale "omeotipo ferrico dell'illite".

Le glauconiti non sono legate ad una litologia ben definita, si rinvengono in serie conglomeratiche, sabbiose, argillose, e carbonatiche (sia grossolane che fini).

Tuttavia, in depositi di origine chimica argillosi (argille magnesiache), carbonatici o salini, la glauconite non è stato mai segnalata. In questi casi si tratta di bacini chiusi e non di un ambiente marino aperto.

I sedimenti tipici delle grandi profondità (al di là della scarpata continentale) non contengono mai delle glauconiti autigene, in qualche caso possono esservi risedimentate alla base dei canyon.

In una glauconite il tenore in ferro non è funzione della sua natura mineralogica.

La formula generale della glauconite è la seguente:

$$(K, Ca, Na, Mg?)_2 (Fe_{3+}, Al, Mg, Fe^{2+})_4 [(Si,Al,Fe^{3+}?)_8 O_{20} (OH)_4] n(H_2O)$$

il catione principale di ogni gruppo è in **grassetto**.

Il potassio è il principale catione di interstrato e la sua abbondanza è una caratteristica importante dei minerali glauconitici ed è legato alla genesi marina.

I minerali tipici delle glauconie sono del tipo TOT (questi devono essere distinti da quelli costituiti da chamosite: minerale TO rinvenibile sotto lo stesso aspetto nei sedimenti

recenti) e non si formano dalla trasformazione di un fillosilicato precedentemente alterato.

Questi costituenti autigeni marini formano una famiglia mineralogica ben individualizzata, distinta in quanto contiene sempre più del 18% di ferro, dalla serie smectite→ illite che ne contiene sempre meno dell'8%; inoltre la glauconite non può essere ne alterata, ne trasformata in illite, e viceversa.

Questi due gruppi (illite e glauconite) cristallograficamente molto simili, sono ben distinguibili chimicamente. Talvolta si può osservare che il passaggio da smectite ferrifera (minerale aperto) a glauconite (minerale ordinato) è accompagnato da un arricchimento di ferro ferrico, ma ciò non è generalizzabile a tutte le glauconiti.

Anzi le variazioni di tenore in elementi osservati sono molto più limitate di quanto risultino dalla letteratura. L' individualità chimica delle glauconiti, caratterizzata da una ricchezza in ferro ferrico e presenza dominante del potassio interlaminare, può essere spiegata con l'omogeneità relativa dell'ambiente di genesi.

Condizioni dell'ambiente di genesi.

<u>Tettonica</u>: la glauconite può formarsi sia durante una fase orogenetica, che durante un periodo di stasi.

Sono incompatibili solo quelle situazioni che creano bacini chiusi con elevata evaporazione, infatti non la si rinviene mai mescolata con i depositi strettamente evaporitici.

<u>Clima</u>: può avere una forte influenza il clima sul continente antistante la piattaforma continentale: un'aridità pronunciata (e quindi scarso sviluppo dei suoli) che sia dovuta ad un clima periglaciale o ad un clima caldo arido non permette la sua formazione sul vicino

margine continentale.

<u>Eustatismo</u>: Le glauconiti non tollerano variazioni del livello marino; quindi si sviluppano nei periodi di stabilità.

Queste si formano in un ambiente agitato e non marcano necessariamente una trasgressione, ne un arresto della sedimentazione, come invece ritengono altri autori.

La glauconitizzazione potrà seguire una trasgressione se durerà a lungo il periodo di alto livello del mare.

<u>Macroambiente</u>: Una piattaforma epicontinentale abbondantemente aperta con l'ambiente marino, e dove non si risentono più gli effetti degli apporti fluviali è i1 dominio geografico esclusivo delle ampie glauconitizzazioni attuali. La profondità è variabile, non sembra eccedere i 400 metri (massimo 600-800 metri) e mai inferiore a 50-60 metri.

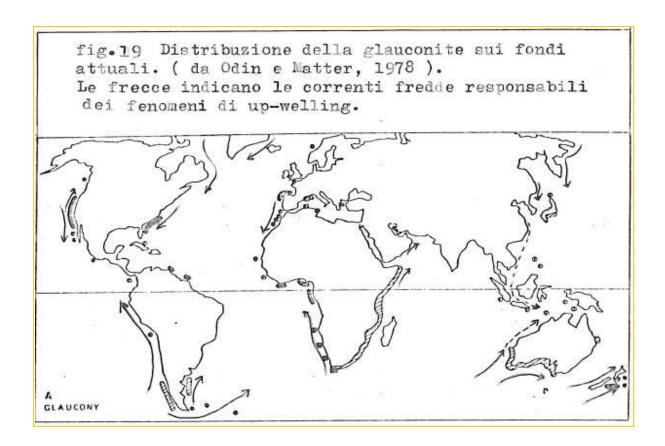
<u>Microambiente</u>: La genesi della glauconite è strettamente collegata con le condizioni del microambiente in cui si forma. E' necessario un preesistente supporto poroso, che può variare di forma ed ampiezza; la natura chimica di questo supporta può essere estremamente varia e non influisce sui risultati delle reazioni. Questo può essere costituito da gusci, detriti carbonatici, coproliti e minerali detritici vari.

Occorre quindi un ambiente intermedio essenzialmente granulare, in cui i granuli creino un piccolo ambiente semichiuso, in rapporto a quello marino, riparato dall'azione diluente delle acque del mare e sufficientemente aperto per permettere gli scambi ionici.

La porosità necessaria per la creazione di questo particolare ambiente crea anche una grande superficie di reazione. Si forma cosi una specie di setaccio con ioni geochimicamente molto attivi in equilibrio con l'ambiente marino tramite l'azione di filtraggio da parte della porosità del supporto.

Le cavità, delimitate dai gusci dei piccoli animali (es. foraminiferi), creano condizioni equivalenti.

Questo ambiente non è ne ossidante, ne molto riducente, il pH è basico ed è quello del mare aperto; benché particolari, queste condizioni molto specifiche sono presenti su vaste zone delle piattaforme continentali e si può affermare che la glauconitizzazione sia un fenomeno generalizzato a scala del globo. (vedi fig. 19))



#### Sintesi delle smectiti ferrifere e potassiche

Il microambiente sopra descritto permette la prima reazione del fenomeno di glauconitizzazione che sembra molto rapida. Sul supporto preesistente nascono e si sviluppano i minerali meno evoluti delle glauconie: le smectiti ferriere e potassiche.

Al riparo dagli apporti di sedimento, l'evoluzione prosegue con l'eliminazione del supporto, il cui ruolo era quello di costituire un primo polo di cristallizzazione.

Il processo continua e deve essere considerato come una successione di ricristallizzazione e di crescite cristalline costituenti fasi di riequilibrio con le nuove condizioni fisico-chimiche create dalla prima sintesi.

Tutte queste reazioni hanno luogo nell'interfaccia acqua-sedimento, senza che vi intervenga il seppellimento e la diagenesi.

Nel ciclo geochimico del ferro, la formazione delle glauconiti costituisce una tappa essenziale per l'immobilizzazione del ferro negli oceani; questo ciclo è completato dalla formazione di goethite a debole profondità e da quelli della chamosite che attualmente è limitata alle foci dei fiumi, dove la sua genesi e rapida.

Studiando le glauconiti attuali delle piattaforme continentali e quelle dei sedimenti più antichi, risulta evidente che l'habitus più diffuso di questi granuli è sicuramente quello costituito dal riempimento dei gusci della microfauna.

Queste cavità infatti creano un microambiente, confinato rispetto a quello marino, sempre favorevole per la formazione della glauconite.

Più in dettaglio, Odin (1975) afferma che la glauconite non è in equilibrio con un microambiente ossidante, in cui si altera in goethite.

Inoltre, non si forma in un ambiente molto riducente, e se talvolta vi è associata la pirite, la sua presenza non sistematica.

Un ambiente troppo ossidante provoca l'immobilizzazione del ferro, in forma ferrica; un ambiente riducente permette la mobilizzazione del ferro allo stato ferroso, ma se troppo

riducente ne impedirà il passaggio alla forma ferrica e la sua fissazione nella struttura della glauconite. Come per la formazione delle altre smectiti è richiesto un ambiente abbastanza nettamente basico.

L'acqua marina nelle zone di glauconitizzazione è soggetta contemporaneamente agli apporti ionici continentali e a quelli del mare profondo (up-welling).



#### **A.J.Ehlaaon (1978)**

Attualmente, secondo questo autore, esiste una certa confusione riguardo al nome glauconite, essendo questo usato come:

- termine morfologico, indicante granuli verdastri, generalmente lisci e di forma da ovoide a lobata, rinvenuti in sedimenti marini antichi e attuali, questi granuli sono usualmente costituiti da miscele di minerali (glauconite, smectite, caolinite, chamosite, clorite, vermiculite, strati misti di alcuni di questi minerali argillosi, ed incastrati grani di calcite, quarzo e feldspati) piuttosto che da una singola specie. Per evitare in futuro confusione, questi granuli dovrebbero essere chiamati glauconia.
- termine mineralogico indicante un membro non espandibile, diottaedrico della famiglia delle argille illitiche.

La composizione statistica del minerale glauconite è

$$K_{0,76}(Na,Ca)_{0,13}$$
 (Fe<sup>+3</sup><sub>0,49</sub>,Al<sub>0,40</sub>,Mg<sub>0,40</sub>)(Si<sub>3,42</sub>,Al<sub>0,58</sub>)O<sub>10</sub>(OH)<sup>2</sup>

Nei sedimenti attuali la glauconite è più comunemente rinvenuta in fanghi calcarei con abbondanti foraminiferi, di cui costituisce spesso modelli interni.

In questi fanghi ed in altri sedimenti i granuli di glauconite rinvenuti hanno morfologia tale da suggerire che possa trattarsi di fecal pellets.

Le migliori condizioni ambientali per la sua formazione sono:

- Acque di mare aperto con ambiente ossidante, profondità variabile da 0 a 500 metri, altre variabili come pH e salinità, sembrano indifferenti.
- 2 Prossimità della costa continentale.
- 3 Presenza di attività biologica, che se non necessaria, è certamente favorevole alla formazione dei granuli glauconitici.

La glauconite potrebbe formarsi per alterazione della biotite. Non è insolito ritrovarla associata con pellets fosfatici e pirite al di sopra di discontinuità; questi pellets Sembrano essersi formati in ambienti con basso tasso di sedimentazione.

I granuli glauconitici possono venire rimaneggiati ad opera di correnti.

#### Ricci Lucchi (1978)

La glauconite si forma per alterazione sottomarina (almirolisi), per idrolisi e de-idrolisi ("ricostituzione") dei minerali fillosilicatici.

Essa è un silicato idrato, ricco in K e Fe, microcristallino, aggregato in globuli di color verde e si origina sulla interfaccia deposizionale o subito sotto.

Tra almirolisi ed autigenesi non si pone un limite preciso. La sua formula chimica è la seguente:

$$2[K_2O (Fe^{2+},Mg)O] 2(Al,Fe^{2+})_2O_3 8SiO_2 3(H_2O)$$

Secondo Ricci Lucchi, per la sua formazione sono necessarie le seguenti condizioni:

- salinità normale (marina);
- soluzione leggermente alcalina (pH all'incirca pari a. 8);
- condizioni da leggermente ossidanti, a leggermente riducenti sec. A.A.;
- presenza di sostanza organica (specie se confinata in un microambiente chimico come i fecal pellets, cavità di foraminiferi, radiolari, o altri organismi;
- miche e minerali argillosi ricchi in Fe come materiali madri (forse anche vetro vulcanico, feldspati, pirosseni, ecc.);
- profondità 19-730 metri;
- bassa o nulla velocità di sedimentazione.

#### Krumbein Sloss (1979 ed. it.)

La composizione della glauconite è:

K Mg (Fe, Al) (Si 
$$0_{3}$$
) 6 3  $H_2O$ 

Di solito è granulare con le dimensioni della sabbia, arrotondata, ovoidale, papilliforme, sferica o polilobata.

La superficie è lucida, talora fessurata, mentre l'interno mostra un aggregato fine o microcristallino.

In sezione sottile i granuli glauconitici sono di colore verde-oliva; l'ossidazione ne cambia il colore da verde a giallo. I granuli di glauconite si trovano in arenaria e calcari clastici; probabilmente sono detritici perché hanno le stesse dimensioni dei detriti quarzosi e carbonatici associati e sono cementati nello stesso modo degli altri granuli. Nelle dolomie possono mostrare una parziale sostituzione con dolomite.

Non sempre la glauconite ha un abito detritico; a volte inviluppa i comuni minerali pesanti; altre volte occupa le aperture dei fossili; altre ancora è disseminata nelle argille. La glauconite è un minerale considerato generalmente autigeno, sebbene la sua formazione sia contemporanea all'accumulo del sedimento in cui si trova.

Takahashi (1939) afferma che "... la glauconite sembra formarsi in condizioni marine tramite un processo di idratazione della silice, con conseguente assorbimento della base e perdita di allumina. La glauconite si può formare con un certo numero di materiali... che...durante la glauconitizzazione perdono allumina, silice ed alcali e acquistano ferro ferrico e potassio ".

Galliher (1935) considera la glauconite come un prodotto dell'alterazione sottomarina della biotite. Nei sedimenti della Monterey Bay, California, si è potuto osservare la biotite in tutti i gradi di alterazione, da biotite fresca fino a glauconite.

#### **DISCUSSIONE DEI DATI RACCOLTI**

La serie esaminata inizia con i **Calcari del Domaro** (G1327-G1328); si tratta di calcari debolmente marnosi (valori del CaCO<sub>3</sub> compresi fra 65% e 75%), abbondantemente fossiliferi: foraminiferi bentonici, resti di echinidi, ostracodi, frammenti di grossi bivalvi, radiolari, ecc.

Come elementi terrigeni sono presenti qualche granulo di quarzo, di plagioclasio e lamelle di muscovite e biotite, mentre la silice è poco abbondante.

I diffrattogrammi rivelano anche tracce di montmorillonite e clorite.

Tutti questi elementi indicano che al momento della sua deposizione vi era un ambiente marino aperto, con scarsi apporti detritici e favorevole alla vita sul fondo e quindi ben ossigenato.

Possiamo ipotizzare valori di Eh >0 e pH >7,8

#### Formazione di Sogno.

G1329: il primo campione alla base di questa formazione conserva in parte le medesime caratteristiche del Calcare del Domaro sottostante: percentuale di  $CaCO_3$  ancora relativamente elevata ( $\sim 50\%$ ), presenza di fossili seppur meno abbondanti che negli strati sottostanti, rappresentati in particolare da resti di foraminiferi bentonici.

Si nota invece un aumento della frazione terrigena, in particolare sono più abbondanti i granuli di quarzo, di plagioclasio e gli elementi micacei; la presenza di una laminazione piano-parallela indica l'esistenza di correnti al fondo.

Compaiono inoltre numerosi granuli di pirite. Questo campione sembra mostrare il passaggio dalle condizioni ambientali del Domaro a quello che caratterizzeranno la base della F. di Sogno: deciso apporto terrigeno, soprattutto di elementi micacei e riduzione della frazione carbonatica, condizioni al fondo tendenzialmente riducenti e sfavorevoli alla vita, probabilmente per stagnazione delle acque in una depressione ed esistenza di correnti saltuarie che ossigenavano momentaneamente ii fondo stesso, permettendo lo sviluppo dei foraminiferi bentonici.

Ciò può segnalare l'avvenuto cambiamento della circolazione delle acque. Questo fatto a

sua volta può essere imputato a variazioni fisiografiche del bacino per cause tettoniche connesse col paleoalto di Canzo, che probabilmente sta raggiungendo il suo massimo sviluppo.

Possiamo ipotizzare valori di Eh variabili attorno a 0, mentre la forte riduzione di spessore della prima zona ossidata al di sotto dell'interfaccia acqua-sedimento denota che anche il valore del pH dovrebbe essere diminuito.

 $G1330 \rightarrow G1334$ : la litologia indica che è avvenuto un sostanziale cambiamento ambientale: si ha una netta caduta della curva dei carbonati, con un minimo iniziale inferiore al 15%, aumento deciso della frazione detritica (si riscontra una elevata percentuale di illite, montmorillonite, clorite, plagioclasio e quarzo detritico); talvolta è presente la pirite.

Questo aumento della frazione detritica, soprattutto per la parte argillosa, può essere dovuto al riciclo, in ambiente marino, di argille subcontinentali, ad opera di correnti, come conseguenza dell'ingressione marina sul continente peneplanato a causa dell'oscillazione eustatica positiva del Torciano inferiore.

Tali livelli sono analoghi a quelli dell'orizzonte a pesci di monte Brughetto.

Il pH del fondo doveva essere all'incirca compreso fra 7,7 e 8 e l'Eh sicuramente negativo.

Il livello intercalato (G1333) contenente siderite, preannuncia il passaggio agli strati sovrastanti (da G1335 a G1348), caratterizzati dalla mancanza di fossili e assenza o quasi di calcite, generalmente sostituita da rodocrosite e meno abbondantemente dalla dolomite; in ogni caso il tenore dei carbonati è sempre basso e inferiore al 30%.

E' molto abbondante la silice, che forma talvolta dei livelli silicei (quarzo) rossastri, finemente laminati, contenenti noduli con inviluppo glauconitico, ematite e talvolta goethite, mentre sembrano essere assenti o molto scarse in questi livelli le miche di provenienza continentale (montmorillonite, illite, clorite).

E' presente anche la pirite, ma mai in diretta associazione con la glauconite. Si confrontino, a questo riguardo, le sezioni sottili G1339 e G1.339A provenienti dallo

stesso strato siliceo e rappresentanti due porzioni di roccia a contatto fra di loro e sovrapposta l'una sull'altra; la prima contiene i noduli, la seconda invece addensamenti di framboidi di pirite.

I livelli non silicei sono costituiti da marne grigio-nerastre abbondantemente feldosilicatiche (nei diffrattogrammi si vedono i picchi dell'illite, montmorillonite, clorite) che contengono anche plagioclasio, quarzo (probabilmente detritici) e dolomite.

Si ha l'impressione di essere di fronte ad un ambiente geochimicamente instabile.

Mentre il valore del pH doveva essere generalmente inferiore a 7,8, il valore dell'Eh doveva variare, probabilmente a causa di correnti di fondo, evidenziata dalla fine laminazione dei livelli silicei, e che forse asportavano la frazione detritica fine o per lo meno ne riducevano la sedimentazione.

Ciò è oggetto delle tabelle di Krumbein e Garrels (1952) (fig. 16): l'associazione siderite + glauconite + rodocrosite è tipica ed indicativa di valori di Eh compresi fra 0 e -0,2, mentre la presenza di ematite e goethite, come secondo altri autori quella della glauconite, indicherebbe condizioni più ossidanti.

Viceversa, l'associazione silice + pirite + rodocrosite indica valori bassi di Eh, minori di - 0,2 e quindi ambiente riducente.

Si può pensare a passaggi ciclici, più o meno graduali, da condizioni ossidanti, provocate da una circolazione al fondo, a condizioni riducenti, causate dalla stagnazione delle acque e dalla sedimentazione argillosa responsabile della riduzione di spessore della zona ossidata del sedimento.

Rimane il problema sulla provenienza della silice.

Si tratta forse di materiale proveniente dalla dissoluzione dei minerali argillosi o generata da un elevato tasso di sedimentazione dei radiolari, e che comunque è difficile da risolvere con i presenti dati.

La serie prosegue (da G1349 a G1365) con alternanze di calcari marnosi grigi, ricchi in radiolari e marne grigio scure.

I diffrattogrammi e le sezioni sottili rivelano sempre la presenza di fillosilicati (illite, montmorillonite, clorite) di plagioclasio e quarzo detritico.

L'apporto terrigeno, quindi, è sempre abbondante, ricompare la calcite, ma mediamente i valori del carbonato sono sul 30%.

L'assenza di fossili bentonici e la quasi costante presenza di pirite nel fondo indicano persistenza di condizioni mediamente riducenti subito al di sotto dell'interfaccia acquasedimento, in quanto talvolta ricompare l'ematite. Il pH sembra leggermente aumentato ed essere ritornato a valori vicini a 7,8.

La relativa monotonia di questo spezzone di serie è indicativa di una stabilizzazione delle condizioni ambientali.

Da G1366 a G1371: Si passa a calcari grigi, con un netto aumento nella curva dei carbonati al di sopra del 50%, con valori compresi fra il 60 e il 75%, scompare l'ematite, mentre quasi fino al tetto rimane la pirite, ma ricompaiono verso l'alto i foraminiferi bentonici.

La frazione terrigena diminuisce. Il pH dell'ambiente sembra essere risalito a valori superiori a 7,8 e quello dell'Eh sembra essere rimasto invariato.

Da G1372 a G1374: Base del **Rosso Ammonitico Lombardo:** tutto lascia indicare un ritorno a un normale ambiente marino ossidante; abbondanza di resti organici, presenza di ematite ed assenza di pirite ed elevate tracce di carbonati.

Le condizioni geochimiche al fondo non dovevano discostarsi da quelle indicate nella tabella 1 per un ambiente marino normale con la libera circolazione delle acque.

#### **CONCLUSIONI**

Da questa interpretazione dei vari livelli costituenti la sezione Maglio della F. di Sogno possiamo così ipotizzare l'evoluzione del margine inferiore del pendio del paleoalto di Canzo.

All'inizio del Toarciano si delinea ai piedi del paleo-alto un piccolo truogolo, con acque frequentemente stagnanti sul fondo, che tende a divenire anossigenico.

La contemporanea trasgressione toarciana su aree emerse mette in circolazione nel mare le argille (illite, clorite, montmorillonite) che si erano formate sulle aree continentali invase dal mare.

Questo innalzamento del livello marino, oltre a causare quindi un maggior apporto della sedimentazione detritica fine, argillosa e conseguente diluizione dei carbonati, sicuramente arricchisce le acque, circolanti sul margine della piattaforma continentale, degli ioni  $Fe^{2+}$   $Fe^{3+}$  e  $K^+$ .

Ciò favorirà, dove le condizioni ambientali sono adeguate, la genesi dei minerali autigeni come la glauconite, l'ematite, la pirite, la goethite e la siderite.

In seguito, la sedimentazione tenderà a colmare il truogolo e riprenderà la normale deposizione marina rappresentata dal Rosso Ammonitico Lombardo.

Notiamo infine che, secondo Jen Kyns (1980), il Toarciano basale è caratterizzato, in diverse zone del globo, dalla deposizione di argille bituminose e ciò potrebbe indicare l'esistenza in quel periodo di un evento anossigenico di dimensione mondiale, di cui la formazione di Sogno può costituire un aspetto particolare.

#### **APPENDICE**

Descrizione dei noduli e loro processo genetico.

#### NODULI VERDI " TIPICI "

Abbiamo così chiamato i noduli verdastri (glauconitici ?) che appaiono nelle seguenti sezioni sottili:

- G 1336
- G 1337
- G 133b
- G 1339
- G 1340
- G Un altro particolare tipo di nodulo appare nella sezione 1342.

L'osservazione di questi noduli e stata effettuata osservando le sezioni sottili sia a luce trasmessa che a luce riflessa e solo così si è potuta compiere una dettagliata descrizione.

Forma e struttura di un nodulo "tipico ":



In sezione perpendicolare alla stratificazione il nodulo appare di forma ellittica, le sue dimensioni sono millimetriche, il valore massimo della larghezza è di 6-7mm, e quello dell'altezza non supera mai i 3mm., con un rapporto H/L variabile da 1/2 a 1/4. Con un taglio parallelo alla stratificazione il nodulo appare abbastanza circolare, per cui la forma che ne risulta è quella discoidale di un ellissoide avente gli assi b e c di lunghezza simile è l'asse a più corto.

Il nodulo risulta così costituito:

• <u>Nucleo</u> apparentemente formato da sedimento simile a quello che costituisce l'intera sezione, ma molto più scuro, talora quasi nerastro in sezione sottile, probabilmente per la presenza di ossidi e idrossidi se non forse colloidi di Fe e Mn.

• <u>Uno o più involucri concentrici</u> costituiti da lamine di sola glauconite verdastra avviluppanti il nucleo.

Nei noduli di dimensioni maggiori talune di queste lamine non avvolgono completamente il nucleo, e, in alcuni noduli, queste sembrano più spesse agli angoli del nodulo stesso e/o nella faccia superiore del nodulo, fornendo così un criterio di polarità per lo stesso.

Inizialmente queste lamine sembravano indicare l'esistenza di fessure concentriche di contrazione (come per essicazione), un più attento esame ha convinto che in realtà si tratti come di una corteccia glauconitica priva di elementi terrigeni, cresciuta attorno al nucleo.

Alcune lamine della sezione G 1339 indicano un successivo fenomeno di calcitizzazione e silicizzazione parziale delle lamine.

• Alone avente la formula del nodo, ma dimensioni maggiori dello stesso.

Questo alone appare di colore marroncino-giallognolo osservato in luce trasmessa e verdognolo in luce riflessa.

Esso è molto tipico nei noduli maggiormente sviluppati e fa proseguire la presenza del nodulo al di fuori del "guscio glauconitico" e potrebbe essere costituito da impregnazione di glauconite microgranulare nel sedimento attorno al nodulo.

Disposizione dei noduli nel sedimento.

I noduli sono sempre allineati secondo la laminazione del sedimento, e il loro addensamento appare inversamente proporzionale rispetto alle loro dimensioni.

Quella parte del nodulo costituita da nucleo e dal suo involucro glauconitico chiaramente disturba la laminazione incurvando il tetto ed il letto delle lamine entro cui è compreso il nodulo. Ciò può essere imputato ad una delle seguenti cause:

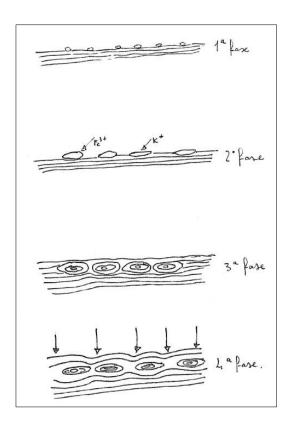
 genesi e/o accrescimento del nodulo postdeposizionale, con conseguente azione meccanica di disturbo del sedimento circostante.

 i noduli si sono formati sulla superficie del fondo, quando sono stati sepolti, essendo più rigidi del sedimento che li inglobava, hanno opposto maggiore resistenza alla compattazione nei confronti del materiale circostante, deformandolo di conseguenza.

Riteniamo che questa seconda ipotesi sia quella vera. L'alone glauconitico invece si sovrappone alla laminazione, senza disturbarla ulteriormente.

In alcuni casi la presenza del nodulo è indicata solo dall'esistenza del suo nucleo scuro, in casi più rari sembra essere presente solo l'alone glauconitico.

In base a ciò proponiamo il seguente schema di formazione dei noduli distinto in quattro fasi:



- 1 Individuazione sull'interfaccia acqua sedimento di granuli costituiti da aggregati di minerali (ossidi ed idrossidi) di Fe e Mn, forse anche di colloidi.
- 2 Sviluppo di questi granuli e formazione dell'involucro esterno glauconitico, fino a formare i noduli. Probabilmente i granuli formatisi nella fase 1 fungono da centri attivi di raccolta per gli ioni Fe<sup>3+</sup>e K.
- 3 Seppellimento del nodulo ad opera della sedimentazione, l'arricchimento in glauconite inizialmente continua impregnando il sedimento circostante, fino a quando la variazione dei parametri geochimici lo consentiva. Si crea così l'alone del nodulo.
- 4 Compattazione con deformazione delle lamine.

٠,

#### NODULI GLAUCONITICI DI "TIPO B ".

Un particolare nodulo glauconitico, da noi chiamato "tipo B ", si rinviene nella sezione G 1342.

Esso risulta costituito da una lamina piatta glauconitica centrale pura, con attorno un alone verde costituito da una concentrazione di granuli Glauconitici, non è visibile alcuna altra struttura, né un nucleo scuro.

Riguardo a questo tipo di nodulo proponiamo due ipotesi per spiegare la sua diversità dagli altri.

- a Poiché la lamina glauconitica centrale è simile a quella che avviluppa i noduli glauconitici tipici, potrebbe quindi provenire dalla disgregazione e successiva dispersione di questi ultimi ad opera di correnti e/o slumping. La sua presenza avrebbe poi innescato un fenomeno di concentrazione di glauconite attorno ad esso.
- b La differenza fra i noduli e imputabile alla diversa composizione del sedimento: micritica e finemente terrigena nel caso del nodulo "B", silicea, con rodocrosite ed ematite nell'altro caso.

Tenendo canto di ciò, si può anche supporre che le differenze nei noduli glauconitici e nella natura del sedimento siano entrambe causate da una variazione dell'ambiente di sedimentazione e quindi che le prime dipendano solo indirettamente dalle seconde.

# Fotografie noduli





Fotografia di un campione con noduli, visti lungo una superficie di strato e in sezione perpendicolare

# Tabella A

## Tabella B

7		The sections															7.	12	73
	CAMPIONI	Ca_CO <sub>3</sub> //	Pirite	Noduli	Sideri tel	Ematite	Lilli te	Montmoril- lonite	Clorite	Plagioclasio	Dolomite	Rodocrosite	Foramini Feri	Radiolari	Bosi tre	Globochaeta	- Altri fossili	Laminazione piano-parallela	
	G 1375											,		The second					
6	G 1374					Ž.						,		製					4
	G 1373																		
	G 1372							50							, A				
	G 1371	<b>全国</b>											E						
	G 1370						,		Ϊį	Ė.			,						į.
	G 1369B							1		ď.									A.
情	G 1369A		i			=											.,		製工
	Q 1368													- id					
	G 1367									5 14								100	
	G 1366	27.1		*		1												2	
	G 1365	i ( )		- 5												77 55			
W y is	G 1362					1					8			i					
	G 1361		1														A ST		
	G 1360																		
	C 1359			X		1										M CON		1	
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	Q 1358 Q 1357																		
	Q 1356					1	1												
	G 1355													1			ŀ.	1	3
	G 1354												, 45 10 10 10	*				1	V
	G 1353	- AV																	
	G 1352																		
	G 1351					1	ľ							:					4
	G 1350					S.				. 2						.1			4
Ü	G 1349						- in		1									100 may	想
	G 1348																	3	
	G 1347				de						1					Ť.		· W	į. Ž
	G 4346		9										1	*					
	G 1345									100							4		
	G 1344															1137			
	G 1343	Jan Barrey		B				-						1	100		171		1
	G 1342			В											i i				75
	G 1341	The last																	
	G 1340		. 4			-		7 F A						?					
	G 1339A		·											1					
	G 1339						, "									,		1	
	G 1338																		

u 1355	
G 1352	72 / 73
G 1351	
G 1350	
G 1349	
G 1348	
G 1347	
G 1346	
1345	
G 1344	
C 4343	
G 1342	
G 1341	
G 1340	
G 1339A	
1.1339	
a 1338	
G 1337	
G 1336	
4 1335	
G 1334	
a 1333	
4 1332	
a 1331	
G 1330	
4 1329	
4 1328	
6. 1327	

#### **BIBLIOGRAFIA**

- R.A.Berner (1971) Principles of chemical sedimentology, pp. 1-240, New York.
- G.Bianucci (1976) Chimica delle acque sotterranee ed inquinamenti, pp.1-47, Milano.
- A.J.Ehlmann (1978) in *The Encyclopedia of sedimentology* edited by R.W.Fairbridge, J.Bourgeois, pp. 1-901, Stroudsburg (Pennsylvania).
- M. Gaetani & G. Poliani (1978) *Il Toarciano e il Giurassico medio in Albenza (Bergamo)*, Rivista Italiana di Paleontologia, pp.349-382, tay.29-30, Milano.
- M. Gaetani (1975) *Jurassic Stratigraphy of the Southern Alps*. In Squires C. (Ed.), Geology of Italy, Earth Sc. Soc. Lybian A. R., pp 377-402, 15 fig, Tripoli.
- G.I.Garrels & C.L.Crist (1965) Solutions, Minerals and Equilibria, pp.I—XIII, 1-145, N.Y.
- H.C.Jen Kyns (1980) *Cretaceous anoxic Events: from continents to oceans.* J.geol. Soc. London, Vol. 137, pp.171-188<sub>1</sub> 6 figs.
- W.C.Krumbein & R.I. Garrels (1952) *Origin and classification of chemical sediments in terms of pH and oxidation—reduction potentials*, Jour. Geol.,pp. 1-33.
- W.C.Krumbei & L.L.Sloss (1979) Stratigrafia e sedimentazione, pp.l-466, Roma.
- G.S.Odin (1975) *De glauconiarum constitutione, origine aetateque*. Tesi di dottorato, pp.280, Parigi.
- G.S.Odin & A.Matter (1981) *De Glauconiarum origine*, Sedimentology, n°28, pp.611-641, Amsterdam.
- E.P. Odum (1973) Principi di ecologia, pp. 1-584, Padova.
- G.R.Orme (1978) in *The Encyclopedia of sedimentology*, edited by R.W.Fairbridge, J.Bourgeois, pp. 1-901, Stroudburg (Pennsylvania).
- F.Ricci Lucchi (1978) Sedimentologia, parte seconda, pp. 1-210, Bologna
- A.Tintori (1967) *Toarcian fishes from the Lombardian basin*, Boll.Soc.It.Pal., vol.16, pp.143—152, 5ff.